UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Année 1948 — N° 117

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MERCURE-II-THIOCYANATES EN SOLUTION AQUEUSE

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

MENTION PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement le

par

J. MOUNIER

PHARMACIEN

Chef de Travaux Pratiques de Pharmacie

1948

Membres du Jury :

M.M. CAUJOLLE, *Président*
BRUSTIER, GALLAIS, VALDIGUIE } *Assesseurs*
BLANC *Suppléant*

IMPRIMERIE
DOURIEZ-BATAILLE
LILLE

1949

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MERCURE-II-THIOCYANATES EN SOLUTION AQUEUSE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548920_0014

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Année 1948 — N° 117

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MERCURE-II-THIOCYANATES EN SOLUTION AQUEUSE

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

MENTION PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement le

par

J. MOUNIER

PHARMACIEN

Chef de Travaux Pratiques de Pharmacie

Membres du Jury :

M.M. CAUJOLLE, *Président*
BRUSTIER, GALLAIS, VALDIGUIE } *Assesseurs*
BLANC *Suppléant*

IMPRIMERIE
DOURIEZ-BATAILLE
LILLE

1949

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Tableau du Personnel

Doyen	MM. CALVET
Assesseur	LEFEBVRE
Doyens honoraires	BARDIER, GORSE

Professeurs honoraires

MM. DALOUS, RISPAL, LAFORGUE, ARGAUD, MERIEL, CAUBET, MAURIN, RIBAUT, SERR

Professeurs

Clinique de Neurologie et Psychiâtrie	MM. RISER
Clinique Médicale	TAPIE, ROQUES
Clinique Obstétricale	GUILHEM
Physiologie	SOULA
Clinique chirurgicale et du cancer	DUCUING
Physique Biologique et Médicale	BUGNARD
Clinique des Maladies cutanées et syphilitiques	NANTA
Chimie et Toxicologie	BRUSTIER
Pathologie générale et Médecine expérimentale	SENDRAIL
Clinique chirurgicale et gynécologie	LEFEBVRE
Anatomie	VALLOIS, LAZORTHES
Histoire Naturelle	DELAS
Clinique médicale infantile et puériculture	SOREL R.
Pharmacie	CAUJOLLE
Pathologie interne	MOREL
Bactériologie, Hygiène et Médecine Sociale	ANDRIEU
Clinique chirurgicale infantile et Orthopédie	VIRENQUE
Clinique des maladies des voies urinaires	FABRE Pierre
Matière Médicale	VINCENT

Hydrologie thérapeutique et climatologie	MERIEL
Anatomie Pathologique	FABRE Jacques
Clinique d'oto-rhino-laryngologie et de chirurgie maxillo-faciale	CALVET
Clinique Ophtalmologique	CALMETTES
Chimie Biologique	VALDIGUIE
Médecine légale et médecine du travail	PLANQUES
Histologie et Embryologie	BROUSSY
Chimie Biologique	VALDIGUIE

Professeurs sans Chaire

Physiologie	MM. BAISSET
Anatomie	COULOUMA

Agrégés

Anatomie	MM. N
Histologie	BIMES (Ch. d. F.)
Médecine	GADRAT, DARNAUD, GERAUD, DARDENNE, LAPORTE
Chirurgie	GRIMOUD, RIEUNAU, DIEULAFE, DAMBRIN Paul
Ophtalmologie	DEODATI
Chimie Médicale	MARQUES
Pharmacie	COUTURIER
Chimie générale pharmaceutique	BLANC
Histoire naturelle pharmaceutique	Mme DULUCQ-MATHOU

Cours Complémentaires

Cours d'obstétrique aux élèves Sages-Femmes	GARIPUY
Cours d'Ant. physiol. et pathol. aux élèves Sages-Femmes	GUILHEM
Chimie biologique	VALDIGUIE
Chimie minérale	BLANC
Stomatologie	CADENAT
Physique pharmaceutique	ANVERGNAT
Dermatologie et Syphiligraphie	BAZEX
Législation pharmaceutique	BOUISSET
Microbiologie	BOUISSET
Clinique de la Tuberculose	MOREL, DAMBRIN Paul
Parasitologie	LASSERRE
Botanique et Cryptogamie	Mme DULUCQ-MATHOU
Chimie analytique	MM. BLANC

Hydrologie et Géologie	ASTRE
Médecine Sociale et du Travail ..	BONHOURE
Anatomie Médico-Chirurgicale	THOMAS
Pharmacodynamie	CAUJOLLE
Bactériologie et Hygiène	LAPORTE
Urologie	LHEZ
Ophtalmologie	DEODATI
Neuro-Chirurgie	LAZORTHES
Oto-Rhino-Laryngo	CLAUX
Secrétaire de la Faculté	DUCROS

La Faculté déclare n'être pas responsable des opinions émises par les candidats

(Délibération en date du 12 mai 1891)

A NOTRE JURY DE THÈSE :

Monsieur le Professeur F. CAUJOLLE,
Professeur de Pharmacie,
Inspecteur régional des Pharmacies.

Monsieur le Professeur V. BRUSTIER,
Officier de la Légion d'Honneur,
Professeur de Chimie et de Toxicologie,
Inspecteur des Pharmacies.

Monsieur le Professeur F. GALLAIS,
Professeur de Chimie minérale
à la Faculté des Sciences de Toulouse.

Monsieur le Professeur P. VALDIGUIÉ,
Professeur de Chimie biologique.

INTRODUCTION

En 1838, C. Claus reconnaît pour la première fois, semble-t-il, l'existence des mercure - II - thiocyanates. Clève, en 1863, obtenait cristallisé le mercuritrithiocyanate de potassium et, dès 1873, toute une série de ces composés étaient préparés.

C'est seulement en 1900 que paraissent les premières études relatives aux solutions aqueuses. Depuis les travaux de H. Grossmann (1902) et de S. Sherill et S. Skowronsky (1905), les solutions aqueuses de mercurithiocyanates n'ont retenu l'attention que de quelques auteurs.

Si parmi les travaux rencontrés dans la littérature moderne, la plupart concluent à l'existence, en solution aqueuse, des deux ions

$$[Hg(SCN)_4]^{--} \quad ; \quad [Hg(SCN)_3]^{-} \quad ;$$

aucun des résultats présentés n'est déterminant.

Aussi, l'incertitude relative à la composition de ces solutions nous a-t-elle conduit à reprendre, par une méthode moderne, l'étude de ce chapitre de la chimie du mercure.

Nous exposerons les résultats de notre travail dans l'ordre suivant :

Première Partie

Exposé des méthodes et des techniques mises en œuvre.

Chapitre I. — La méthode des variations continues.

Chapitre II. — La mesure du pouvoir rotatoire magnétique.

Deuxième Partie

Etude des solutions équi et non-équi-moléculaires.

Chapitre I. — Analyse des travaux relatifs à l'étude des mercure - II - thiocyanates.

Chapitre II. — Etude des solutions équimoléculaires.

Chapitre III. — Etude des solutions non-équimoléculaires.

TROISIÈME PARTIE

Détermination des constantes d'équilibre de $[Hg(SCN)_3]^-$ *et* $[Hg(SCN)_4]^{--}$

Chapitre I. — Pouvoir rotatoire, magnétique moléculaire des mercure - II - thiocyanates et de leurs composants.

Chapitre II. — Pourcentage des complexes 1-1 et 1-2 dans les solutions de composition maximum.

Chapitre III. — Constante d'équilibre K_1 du complexe $[Hg(SCN)_3]^-$.

Chapitre IV. — Constante d'équilibre K_2 du complexe $[Hg(SCN)_4]^{--}$.

Chapitre V. — Construction de la courbe théorique des écarts relative aux mercure - II - thiocyanates.

CONCLUSIONS.

Avant de commencer l'exposé de notre travail, nous tenons à exprimer à M. le Professeur F. CAUJOLLE toute notre gratitude pour le grand honneur qu'il a bien voulu nous faire en acceptant de présider notre jury de thèse.

Il nous a témoigné sa confiance en nous permettant d'accéder aux fonctions de Chef de Travaux Pratiques de Pharmacie Chimique et nous n'oublions pas que nous avons pu, grâce à lui, réaliser quelques-uns de nos désirs parmi les plus chers. Qu'il trouve renouvelée ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

A M. le Professeur F. GALLAIS, Professeur à la Faculté des Sciences, qui nous a initié à la recherche scientifique, nous voulons exprimer toute notre reconnaissance. Nous faisant bénéficier de sa connaissance approfondie de la chimie des complexes, il a bien voulu diriger notre travail et nous permettre de le mener à bien. Qu'il trouve ici l'expression de nos plus vifs remerciements.

Nous voulons adresser nos remerciements renouvelés à M. le Professeur BRUSTIER et à M. le Professeur VALDIGUIÉ, qui ont bien voulu accepter de siéger dans notre jury de thèse.

Nous adresserons nos remerciements respectueux à M. le Doyen G. DUPOUY, qui nous a permis l'accès de son service et qui a mis à notre

disposition l'électro-aimant nécessaire à l'accomplissement de nos mesures.

Nous ne saurions oublier l'accueil chaleureux que nous avons trouvé dans son laboratoire. Nous avons maintes fois apprécié le dévouement de M. Merlan, Chef de Travaux, et de M. Dargens, assistant, qui nous ont toujours facilité notre travail. Qu'ils trouvent exprimée ici notre amitié reconnaissante.

PREMIÈRE PARTIE

EXPOSÉ DES MÉTHODES ET DES TECHNIQUES MISES EN ŒUVRE

INTRODUCTION

Pour réaliser l'étude des mercurithiocyanates en solution aqueuse, que nous nous étions proposée, nous avons employé la méthode des variations continues, en utilisant la mesure du pouvoir rotatoire magnétique.

Avant d'exposer les résultats obtenus, nous analyserons dans cette première partie la méthode utilisée, nous exposerons le principe de l'effet Faraday, la technique que nous avons suivie pour sa mesure, nous décrirons le dispositif expérimental utilisé et nous justifierons son emploi dans la méthode des variations continues.

CHAPITRE PREMIER

La méthode des variations continues

L'étude théorique de la méthode des variations continues commencée par Chauvenet, Urbain et Job [5], poursuivie par Urbain et Cornec [67] a été établie dans sa forme définitive et désormais classique par P. Job [34] [35] en 1928. Elle permet de déterminer la formule et la constante d'équilibre des combinaisons complexes solubles, obtenues par mélange des solutions des ions qui leur donne naissance.

Nous donnerons un résumé rapide de cette étude, appliquée à la formation des ions complexes que nous avons étudiés.

L'édification des mercurithiocyanates à partir des ions $[Hg]^{++}$ et $[SCN]^-$ est nécessairement précédée de la précipitation de thiocyanate mercurique. C'est à partir de $(SCN)_2 Hg$ que se constitue l'ion complexe suivant la réaction que traduit l'équation d'équilibre :

$$(SCN)_2 Hg + n\,[SCN]^- \rightleftharpoons [Hg\,(SCN)_{n+2}]^{n-} \quad 1)$$

Si Z représente la concentration en ions complexes, C_1 la concentration en ions $[Hg]^{++}$ libres, et C_2 celle des ions $[SCN]^-$ libres, la loi d'action de masse appliquée à l'équation 1) donne :

$$K = \frac{C_1 \times C_2^{\,n}}{Z} \quad 2)$$

Si on mélange un volume X d'une solution de thiocyanate de titre $p\Gamma$ et un volume $(1 - X)$ d'une solution de $[Hg]^{++}$ de titre Γ, on peut écrire :

$$X p\Gamma = C_2 + (n + 2)\,Z + 2\,C_1 \quad 3)$$

$$(1 - X)\Gamma = C_1 + Z \quad 4)$$

Lorsque X varie de zéro à un, il est bien évident qu'à une valeur déterminée de X correspond une solution pour laquelle la concentration en ions complexes est maximum. Par définition, cette solution est dite

« solution de composition maximum ». Ainsi Z, concentration des solutions en complexes, dépend, pour Γ et p donnés, uniquement de X. Pour la solution de composition maximum, la dérivée Z' de Z par rapport à X est nulle.

Dans le système d'équations :

$$C_1 \times C_2^n = K Z \qquad I)$$
$$(1 - X)\,\Gamma = C_1 + Z \qquad II)$$
$$X\,p\,\Gamma = C_2 + (n+2)\,Z + 2\,C_1 \qquad III)$$

faisons apparaître la dérivée de Z par rapport à X et écrivons que $Z' = 0$.

Le système d'équations précédent devient :

$$C'_1\,C_2^n + n\,C'_2\,C_1\,C_2^{n-1} = KZ' = 0$$

En divisant par C_2^{n-1} on a :

$$C'_1\,C_2 + n\,C'_2\,C_1 = KZ' = 0 \qquad V)$$
$$-\Gamma = C'_1 + Z' = C'_1 \qquad VI)$$
$$p\,\Gamma = C'_2 + 2\,C'_1 + (n+2)\,Z' = C'_2 + 2\,C'_1 \qquad VII)$$

Ainsi $C'_1 = -\Gamma$ d'où $p\,\Gamma = -2\,\Gamma + C'_2$ et en portant ces valeurs dans l'équation V), on obtient :

$$-\Gamma\,C_2 + n\,\Gamma\,(p+2)\,C_1 = 0$$

d'où on tire :

$$C_2 = n\,(p+2)\,C_1 \qquad VIII)$$

Cette valeur portée dans l'équation III) permet de calculer Z.

$$X\,p\,\Gamma = C_1\,[n\,(p+2) + 2] + (n+2)\,Z$$

Or, d'après l'équation II) $C_1 = (1 - X)\,\Gamma - Z$, d'où :

$$X\,p\,\Gamma = (n+2)Z + [(1-X)\,\Gamma - Z]\,[n\,(p+2) + 2]$$
$$X\,p\,\Gamma = (n+2)Z + n\,(p+2)\,\Gamma + 2\,\Gamma - n\,(p+2)\,X\Gamma$$
$$- 2\,X\Gamma - n\,(p+2)\,Z - 2Z$$
$$Z = \frac{\Gamma}{n\,(p+1)}\,[n\,(p+2) + 2 - X\,(n+1)\,(p+2)\,]$$

En portant cette valeur dans l'équation II) on calcule :

$$C_1 = (1 - X)\,\Gamma - \frac{\Gamma}{n\,(p+1)}\,[n\,(p+2) + 2 - X\,(n+1)\,(p+2)\,]$$

d'où on tire :

$$C_1 = \frac{\Gamma}{n\,(p+1)}\,[(p + n + 2)\,X - (n+2)\,]$$

En portant cette valeur dans l'équation VIII), on calcule

$$C_2 = \frac{\Gamma\,(p+2)}{p+1}\,[\,(p + n + 2)\,X - (n+2)\,]$$

On peut maintenant calculer K en fonction de p ; n ; et X

$$K = \left| \frac{p+2}{p+1} \right|^n \Gamma^n \frac{\Gamma[(p+n+2)X - (n+2)]^n}{\Gamma n(p+2) + 2 - (n-1)(p-2)X}$$

ce qui donne pour :

n = 1 correspondant pour les mercurithiocyanates au *complexe* $[Hg(SCN)_3]^-$:

$$K_1 = \frac{(p+2)\,\Gamma[(p+3)X - 2]^2}{(p+1)\,[(p+4) - 2X(p+2)]}$$

n = 2 correspondant pour les mercurithiocyanates au *complexe* $[Hg(SCN)_4]^{--}$:

$$K_2 = \frac{(p+2)^2\,\Gamma^2\,[(p+4)X - 4]^3}{(p+1)^2\,[2(p+2) + 2 - 3(p+2)X]}$$

n = 3 correspondant pour les mercurithiocyanates au *complexe* $[Hg(SCN)_5]^{---}$:

$$K_3 = \frac{(p+2)^3\,\Gamma^3\,[(p+5)X - 5]^4}{(p+1)^3\,[(3p+8) - 4(p+2)X]}$$

Lorsque aucune précipitation ne précède la formation des ions complexes, dans le système d'équations A, l'équation III) devient :

$$X\,p\,\Gamma = C_2 + nZ$$

Un calcul analogue à celui que nous venons d'exposer conduit à la relation :

$$K[n - X(1+n)] = \Gamma^n \frac{1}{(p-1)^n}\, p^{(n-1)}\,[X(n+p) - n]^{(n+1)}$$

D'après cette équation, la valeur de K est indépendante de X si

$$n - X(1+n) = X(n+p) - n = 0$$

qui donne

$$X = \frac{n}{1+n} = \frac{n}{n+p}$$

Cette condition n'est réalisée que pour p = 1 ; c'est-à-dire lorsque les deux solutions à partir desquelles s'édifie l'ion complexe sont équimoléculaires. Dans ce cas, la valeur de X est constante et définit le rapport suivant lequel les deux constituants ont réagi pour former le complexe.

Nous verrons dans l'étude des solutions équimoléculaires relatives aux mercurithiocyanates, quelles modifications il convient d'apporter à ce raisonnement pour tenir compte de la précipitation préalable du thiocyanate mercurique.

CHAPITRE II

Mesure du pouvoir rotatoire magnétique

Sans vouloir entrer dans le détail de l'évolution de nos connaissances sur l'effet Faraday, maintenant bien classique, rappelons que c'est en 1845 que Faraday observait que tout corps placé dans un champ magnétique acquiert un pouvoir rotatoire.

En 1856, Verdet établissait les lois fondamentales quantitatives du phénomène et dès 1882, Perkin montrait l'existence d'un rapport entre la constitution des composés organiques et les résultats des mesures. L'application dans le domaine de la chimie minérale de l'effet Faraday a été tardive, car les rotations observées pour les solutions salines étaient peu élevées. En 1886, cependant, quelques physiciens observaient que les solutions concentrées de I_2 Hg + IK possèdent un pouvoir rotatoire magnétique élevé et proposaient leur emploi pour une étude quantitative du phénomène.

Dans la période moderne, la possibilité d'augmenter la valeur des rotations magnéto-optiques, soit en créant un champ magnétique plus intense, soit en augmentant la longueur du trajet optique dans le champ, a permis un plus large emploi de cette propriété en chimie minérale. C'est ainsi que F. Gallais dès 1935 [19] employait cette mesure pour l'étude des ions complexes par la méthode des variations continues. Plus récemment De Mallemann [42] a dressé un tableau du pouvoir rotatoire magnétique ionique d'un nombre important d'anions et de cations.

a) Etude quantitative du phénomène

La rotation magnéto-optique observée α, l'intensité du champ magnétique H, la longueur du trajet optique l et ω une constante caracté-

ristique du milieu obesrvé (constante de VERDET) sont liées par la loi de VERDET, dont l'équation :

$$\alpha = \omega.\ H.\,l. \qquad 1)$$

est l'expression mathématique. Nous verrons, dans l'exposé de la technique que nous avons suivie que la connaissance individuelle de H et de l n'est pas nécessaire, si les conditions expérimentales restent invariables pour tout un groupe de mesurés.

L'équation 1) permet le calcul de la constante de VERDET d'une solution donnée, connaissant α et le produit H. l. La valeur de α est celle lue sur le cadran de l'analyseur exprimée en minutes, la valeur H. l. se déduit facilement de la rotation α' de l'eau distillée mesurée dans des conditions identiques à celles de la solution considérée. En effet, l'équation 1) appliquée à cette dernière mesure, donne :

$$\frac{\alpha'}{\omega'} = H.l.$$

dans laquelle, α', exprimé en minutes, est mesuré, et $\bar{\omega}'$ constante spécifique de l'eau bidistillée est donnée par les tables. Pour $\lambda = 0{,}5461\ \mu$, elle est de $1.54\ 10^{-2}$ à 11°.

S'il s'agit d'une substance dissoute dans un milieu autre que l'eau, la mesure de la rotation magnéto-optique du solvant seul permet de la même façon le calcul de la constante de Verdet ω_2. Connaissant la constante de Verdet ω_1 d'une solution, ω_2 celle du solvant, il est aisé de déterminer le pouvoir rotatoire magnétique spécifique $[\omega]$ du corps dissous, c'est-à-dire le pouvoir rotatoire magnétique exprimé en minutes, correspondant à 1 g. de la substance en solution, pour une chute de potentiel magnétique de 1 gauss/cm. En effet, $[\omega]$ est donné par la formule :

$$[\omega] = \frac{\omega_1 - \frac{\omega_2}{D_2}[D_1 - p]}{p}$$

dans laquelle p représente le poids de substance en g. par cm^3 du solvant, D la densité de la solution, D_2 la densité du solvant, ω_1 et ω_2 les constantes de Verdet telles qu'elles viennent d'être définies. Il est nécessaire que toutes les données expérimentales aient été déterminées à la même température. Connaissant $\bar{\omega}_t$ à t°, la densité de la solution à t° et t°$_1$, on calcule $\bar{\omega}_{t_1}$ à t°$_1$ par la relation :

$$\frac{\omega_t}{D_t} = \frac{\omega_{t_1}}{D_{t_1}} = C^{te} \qquad (1)$$

(1) Etant donné que $\frac{\omega}{D}$ peut être considéré comme constant dans un petit intervalle de t°.

La valeur du pouvoir rotatoire magnétique moléculaire Λ_M est donnée, connaissant $[\omega]$ par la relation :

$$\Lambda_M = PM. [\omega]$$

P.M. étant le poids moléculaire du corps considéré. Nous verrons dans la suite de notre exposé l'importance que prend la connaissance de Λ_M dans le cas des molécules complexes.

L'étude théorique de l'effet Faraday montre que la rotation magnéto-optique d'un mélange de 2 électrolytes, effectué sans changement de volume appréciable, est égale à la somme des modules des composants. C'est donc là une propriété additive que F. Gallais [19] a utilisée pour l'application de la méthode des variations continues. En effet, lorsqu'on mélange un volume (1 — X) d'une solution A et un volume X d'une solution B, si la rotation magnéto-optique de la solution ainsi obtenue est différente de celle que permet de prévoir la loi d'additivité, on est en droit de considérer l'écart ainsi mesuré comme dû à une réaction intervenant entre les ions en présence, si cet écart est franchement supérieur aux erreurs d'expérience. Dans le cas où le mélange des solutions donne naissance à des ions complexes, F. Gallais [20] a montré que de tels écarts traduisent l'édification de ces ions.

L'étude des écarts à la loi d'additivité permet, dans la plupart des cas, de préciser la formule du complexe (étude des solutions équimoléculaires) et de déterminer sa constante d'équilibre (étude des solutions non-équimoléculaires).

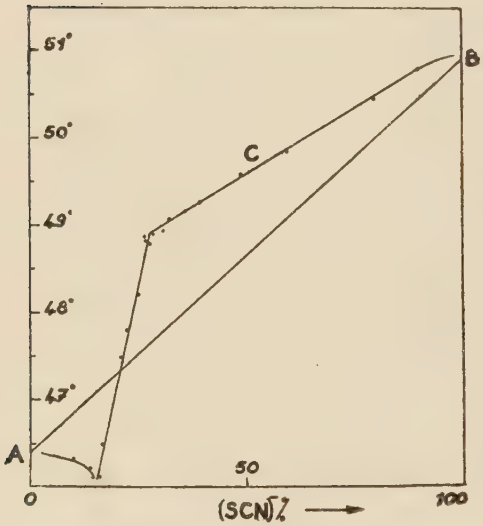
b) Exposé de la technique

La technique que nous avons suivie pour l'étude des mercure-II-thiocyanates en solution aqueuse, se déduit immédiatement de l'étude théorique que nous avons donnée de la méthode des variations continues et des quelques remarques précédentes sur l'effet Faraday.

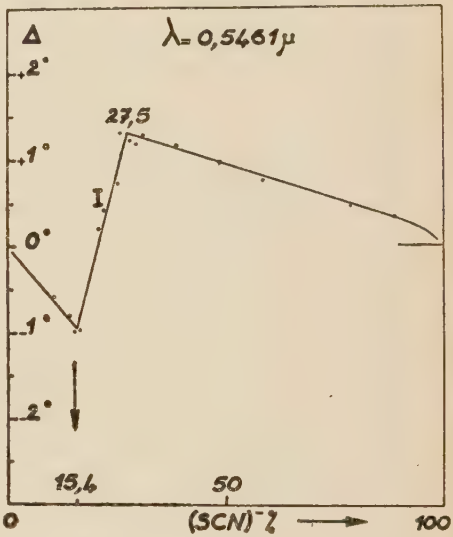
Nous avons préparé une solution de $[Hg]^{++}$ (1) de titre Γ et une solution de $[SCN]^-$ de titre Γ'. Pour chacune des solutions, nous avons mesuré la double rotation magnéto-optique : somme des rotations mesurées lorsque le courant parcourt successivement l'électro-aimant dans un sens puis dans le sens opposé. Nous avons ensuite mélangé un volume (1 — X) de la solution de $[Hg]^{++}$ et un volume X de la solution de $[SCN]^-$; pour chacune des solutions ainsi préparées, nous

(1) Les solutions mercuriques étaient constituées par $(NO_3)_2$ Hg dissous dans de l'eau distillée légèrement acidulée par NO_3H.

avons mesuré, dans des conditions rigoureusement identiques, la double rotation magnéto-optique. Comme nous l'avons remarqué précédemment, la connaissance de la valeur du produit H.l n'est pas nécessaire, si les conditions expérimentales de mesure de la double rotation magnéto-optique des différentes solutions sont identiques. En effet, dans le tracé des courbes et par suite, dans la détermination de l'abscisse du maximum n'interviennent que des valeurs relatives : les doubles rotations magnéto-optiques 2α mesurées pour chaque solution. Dans ces conditions, il est encore possible d'utiliser le champ magnétique non uniforme d'un électro-aimant.



Graphique I



Graphique II

Sur le graphique I, nous avons porté en abscisse les valeurs de X et en ordonnée 2α, la double rotation magnéto-optique exprimée en degrés et centièmes de degrés. Pour X = 0, nous avons obtenu un point A correspondant à la double rotation mesurée de la solution de $[Hg]^{+\,+}$, de même pour X = 1, nous avons obtenu un point B correspondant à la solution de $[SCN]^-$. La droite AB représente donc les doubles rotations magnéto-optiques que permet de prévoir la loi d'additivité, lorsqu'on mélange un volume (1 — X) de $[Hg]^{+\,+}$ à un volume X de $[SCN]^-$ et que X varie de 0 à 1. L'ensemble des valeurs effectivement mesurées pour les mélanges ainsi préparés conduit à la courbe C essentiellement différente de la droite AB.

Pour une même abscisse, l'écart Δ entre la valeur de la rotation

déterminée expérimentalement et la valeur donnée par la droite AB traduit nécessairement une réaction entre les ions présents. On est donc en droit de considérer la courbe I (graphique II) des écarts à la loi d'additivité, comme l'interprétation quantitative des réactions ioniques, dont les mélanges sont le siège. Autrement dit, la courbe des écarts, comme nous l'avons définie, permet de suivre la formation de l'ion ou des ions complexes qui prennent naissance dans le mélange des solutions de $[Hg]^{++}$ et de $[SCN]^{-}$.

Dans le cas des mélanges de nitrate mercurique et de thiocyanate, lorsque X varie de 0 à 1, la courbe expérimentale, comme la courbe des écarts qui lui correspond, décroît d'abord, passe par un minimum, puis croît rapidement, passe par un maximum et décroît. L'allure des courbes obtenues s'explique facilement, si on tient compte des réactions ioniques inévitables lorsqu'on mélange les deux réactifs. Il y a tout d'abord précipitation de thiocyanate mercurique et ceci tant que les ions $[SCN]^{-}$ ne sont pas en excès. Dans cette première partie de la courbe, la concentration ionique des solutions diminue (élimination de $(SCN)_2 Hg$ par filtration) et parallèlement, les rotations mesurées sont de moins en moins grandes. La rotation minima doit correspondre à une proportion des deux réactifs telle que l'équation :

$$[Hg]^{++} + 2\,[SCN]^{-} = (SCN)_2\,Hg$$

soit satisfaite. A partir de ce moment, les ions $[SCN]^{-}$ étant en excès, les ions $[Hg]^{++}$ sont solubilisés sous forme d'ions complexes ; de nouveau, la solution s'enrichit et les rotations magnéto-optiques mesurées croissent, jusqu'à la solution de composition maximum. A partir de cette solution, la diminution progressive des ions $[Hg]^{++}$ appauvrissant les mélanges en ions complexes, la valeur des rotations mesurées décroît de nouveau.

La construction des courbes des écarts, traduisant l'édification des ions complexes permet donc la détermination graphique de l'abscisse d'un maximum, correspondant à la solution de composition maximum. La valeur de cette abscisse permet le calcul (chapitre I, p. 21) connaissant Γ et p, soit de la constante d'équilibre, soit de la formule du complexe, suivant que les solutions de $[Hg]^{++}$ et $[SCN]^{-}$ sont ou ne sont pas équimoléculaires.

c) Mode opératoire

Le mode opératoire que nous avons adopté pour la préparation des solutions à examiner est le suivant : après avoir déterminé soigneu-

sèment le titre des solutions $[Hg]^{++}$ et de $[SCN]^-$ nous mesurions dans des flacons parfaitement secs, à l'aide d'une burette au $1/20^{me}$ des volumes de la solution mercurique, allant de 0 à 10 cm^3. A l'aide d'une deuxième burette au $1/20^{me}$, nous mesurions des volumes (10 — n) cm^3 de la solution de $[SCN]^-$. Les flacons contenant les mélanges étaient soigneusement bouchés, soumis à de fréquentes agitations et abandonnés plusieurs heures avant d'être examinés. Nous avons noté soigneusement les solutions ainsi préparées, qui contenaient un précipité et sa nature. Ces solutions étaient filtrées au moment de leur transvasement dans la cuve servant à l'examen.

Pour la détermination des pouvoirs rotatoires magnétiques spécifiques, nous avons mesuré pour chaque longueur d'onde la rotation des lamelles ayant servi à l'obturation de la cuve. Ces valeurs ont été, chaque fois, déduites de la rotation observée pour la solution examinée.

d) Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé comprenait :

a) Une lampe à vapeur de mercure utilisée comme source lumineuse,

b) Un monochromateur constitué par un prisme de Pellin-Broca à déviation constante, dont la cuve était remplie de sulfure de carbone. Pour la construction des courbes expérimentales, nous avons utilisé exclusivement la raie verte du mercure $\lambda = 0{,}5461\ \mu$. Nous avons été amené à utiliser également la raie jaune et la raie indigo du mercure $\lambda = 0{,}5780\ \mu$; $\lambda = 0{,}436\ \mu$,

c) Un polariseur placé entre le monochromateur et l'électro-aimant,

d) Un électro-aimant du type Faraday, dans le champ magnétique duquel étaient placées les solutions à examiner. Dans l'axe des pièces polaires, était ménagée une cavité par où cheminait le faisceau lumineux polarisé. Un support placé dans l'entre-fer, aussi réduit que possible, permettait de placer dans une position toujours identique la cuve contenant la solution à examiner.

L'appareil, dont le bobinage était refroidi par un courant d'eau, fonctionnait sous une différence de potentiel de 220 volts et était parcouru par un courant de 20 ampères, maintenu constant par un jeu de rhéostats agissant sur l'excitation de la dynamo génératrice. La chute de potentiel magnétique le long du trajet optique calculée d'après la valeur de la rotation mesurée pour l'eau bidistillée, comme il a été indiqué précédemment, était de :

TABLEAU I

Courbes	2α OH_2	Hl. Gauss/cm
Solutions non équimoléculaires		
I; V;	2.766'	$89{,}7\ 10^3$
II; III; VII; VIII; IX; X;	2.802'	$95{,}9\ 10^3$
IV; VI; XI;	2.607'	$84{,}6\ 10^3$
Solutions équimoléculaires		
I; II; III; IV;	2.802'	$95{,}9\ 10^3$

Un dispositif simple permettait, en outre, d'inverser facilement le sens du courant,

e) Une cuve à faces parallèles en verre dépourvu de trempe, fermée à ses deux extrémités par deux lamelles couvre-objet « extra-mince », contenait la solution à examiner. Ces lamelles étaient fixées par deux disques en laiton, maintenus par des pinces de même métal. Un trou, d'un diamètre légèrement inférieur à celui de la cuve, percé au centre de ces disques délimitait le faisceau de lumière polarisée qui traversait la solution,

f) Un analyseur Lippich à pénombre, dont le cadran muni d'un vernier permettait la lecture du centième de degré.

Ce dispositif expérimental nous a permis, pour $\lambda = 0{,}5461\ \mu$, d'apprécier l'égalité des plages à 1/100e de degré près. L'erreur expérimentale commise sur la double rotation était, dans la plupart des cas, de l'ordre de deux à trois centièmes de degré en valeur absolue.

Il paraîtra sans doute superflu de vouloir donner une vérification expérimentale de l'additivité de l'effet Faraday, propriété classique de ce phénomène, aussi nous limiterons-nous à un exemple qui montrera la précision de la méthode que nous avons employée.

Nous avons donné dans ce même chapitre l'interprétation du minimum observé sur chacune des courbes. Nous avons noté que la diminution de la rotation magnéto-optique, au début de chaque courbe, résulte de l'appauvrissement progressif de la solution en ions $[SCN]^-$ et $[Hg]^{++}$ éliminés de la solution sous forme de thiocyanate mercurique. Nous avons vu que le minimum doit correspondre à la disparition totale de ces deux ions. Cette condition est réalisée pour $\frac{X\,\Gamma'}{(1-X)\,\Gamma} = 2$. Dans le tableau II, nous avons groupé les valeurs X_0 de l'abscisse du

minimum calculé d'après l'équation précédente et les valeurs de X_0 déterminées graphiquement.

TABLEAU II

COURBES	X_0 CALCULÉ	X_0 TROUVÉ	COURBES	X_0 CALCULÉ	X_0 TROUVÉ
I	0,152	0,154	VIII	0,475	0,475
II	0,206	0,205	IX	0,714	0,715
III	0,907	0,905	X	0,736	0,735
IV	0,808	0,809	XI	0,340	0,338
V	0,273	0,275	*Equimoléculaires*		
VI	0,736	0,735	I	0,668	0,667
VII	0,808	0,810	II	0,668	0,667
			III	0,668	0,667
			IV	0,668	0,667

L'examen de ce tableau montre qu'il y a une correspondance tout à fait satisfaisante entre les valeurs trouvées et calculées.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES SOLUTIONS ÉQUI ET NON ÉQUI-MOLÉCULAIRES

CHAPITRE PREMIER

Analyse des travaux relatifs à l'étude des mercure-II-thiocyanates

Nous diviserons en deux parties l'exposé des travaux relatifs aux mercure-II-thiocyanates.

1° - Combinaisons cristallisées

Les composés cristallisés du groupe des mercurithiocyanates peuvent être ramenés, semble-t-il, à des sels dont l'anion a l'un des deux types suivants :

type I $[Hg(SCN)_3]^-$; type II $[Hg(SCN)_4]^{--}$

où le mercure est tri ou tétracoordonné.

Aux combinaisons du type I, nous rattacherons les composés $\left[\begin{matrix} X \\ Hg \\ (SCN)_2 \end{matrix}\right]^-$ et à celles du type II, les composés $\left[\begin{matrix} X_2 \\ Hg \\ (SCN)_2 \end{matrix}\right]^{--}$ où X représente le chlore, le brome, ou le radical cyanogène. Nous mettrons à part (tableau IV) toute une série de mercurithiocyanates où le mercure est tétracoordonné et dont la formule générale serait

$$\left[\begin{matrix} X_n \\ Hg \\ (SCN)_{4-n} \end{matrix}\right] Me\ Am$$

où Me est un métal et A une amine. Dans les tableaux III et IV, nous avons réuni les différentes combinaisons que nous avons rencontrées dans la littérature. Parmi les composés $\left[\begin{matrix} X_n \\ Hg \\ (SCN)_{4-n} \end{matrix}\right] Me\ Am$ nous n'avons cité que quelques-uns de ceux qui ont été préparés.

TABLEAU III

$[Hg(SCN)_4]^{--}$

$(SCN)_2$ Hg, 2 SCNH	Hermes [28]
$(SCN)_2$ Hg, 2 SCN Na	Rosenheim [51] [52]
$(SCN)_2$ Hg, 2 SCNK	Rosenheim [51] [52] Mason [43]
$(SCN)_2$ Hg, SCN (NH_4)	Ehrenberg [15] Fleischer [17]
$(SCN)_2$ Hg, $(SCN)_2$ Ba	Rosenheim [51] [52]
$(SCN)_2$ Hg, $(SCN)_2$ Ba, 2 OH_2	Rosenheim [51] [52]
$(SCN)_2$ Hg, $(SCN)_2$ Cu	Rosenheim [51] [52] Straumanis [63] [64]
$(SCN)_2$ Hg, $(SCN)_2$ Zn	Cleve [8] Cuvelier [11] Straumanis [63]
$(SCN)_2$ Hg, $(SCN)_2$ Cd	Cuvelier [11] Straumanis [65]
$(SCN)_2$ Hg, $(SCN)_2$ Fe	Cleve [8] Skey [55]
$(SCN)_2$ Hg, $(SCN)_2$ Co, 4 OH_2	Cleve [8] Skey [55] Cuvelier [11] Iwins [31] Straumanis [63] Kuhlberg [38]
$(SCN)_2$ Hg, $(SCN)_2$ Ni, 2 OH_2	Cleve [8]

$$\left[Hg \begin{matrix} X_2 \\ (SCN)_2 \end{matrix} \right]$$

$(SCN)_2$ Hg, Cl_2 Hg	Murtry [46] Herty [29]
$(SCN)_2$ Hg, Br_2 Hg	Rosenheim [51] [52]
I_2 Hg, 2 SCNK, 2 OH_2	Philipp [49]

TABLEAU IV

$[Hg(SCN)_3]^-$	
$(SCN)_2$ Hg, SCN (NH_4)	NORDSTROEM [47]
	ROSENHEIM [51] [52]
$(SCN)_2$ Hg, SCNK	CLAUS [7]
	PHILIPP [49]
	NORDSTROEM [47]
	MASON [43]
$\left[Hg \begin{matrix} X \\ (SCN)_2 \end{matrix}\right]^-$	
$(SCN)_2$ Hg, Cl K	GROSSMANN [26]
$(SCN)_2$ Hg, Cl (NH_4)	GROSSMANN [26]
$\left[Hg \begin{matrix} X_n \\ (SCN)_{4-n} \end{matrix}\right]$ Me Am	
$[Hg(SCN)_4]$ $[Hg\ en_2]$	G. SPACU [61]
$[Hg(SCN)_4]$ $[Cu\ en_2]$	G. SPACU [59]
$[Hg(SCN)_4]\left[Co \begin{matrix} Urot. \\ Py_3 \end{matrix}\right]$	R. RIPAN [50]
$[Hg(SCN)_4]\left[Co \begin{matrix} Urot. \\ (OH_2)_3 \end{matrix}\right]$	R. RIPAN [50]
$\left[Hg \begin{matrix} I_3 \\ (SCN) \end{matrix}\right]$ $[Cu\ en_2]$	G. SPACU [60]
$\left[Hg \begin{matrix} (CN)_2 \\ (SCN)_2 \end{matrix}\right]$ $[Ni\ en_3]$	G. SPACU [60]

Les composés du type $[Hg(SCN)_3]^-$ et $[Hg(SCN)_4]^{--}$ ont plus particulièrement retenu notre attention, car ce sont eux qui ont été rencontrés dans les solutions aqueuses de mercurithiocyanates. En outre, nous avons été amenés à préparer les sels de potassium correspondants.

Le mercuritrithiocyanate de potassium se présente sous forme d'aiguilles incolores qui s'obtiennent facilement par refroidissement des solutions concentrées et chaudes, de mercurithiocyanates de potassium. Ce sel paraît être très peu soluble dans l'eau froide et il est intéressant de noter que GROSSMANN [26] le considérait, dans ses premiers travaux relatifs aux mercurithiocyanates, comme insoluble.

Le mercuritétrathiocyanate de potassium cristallise en tablettes incolores, par refroidissement des solutions de mercurithiocyanate de potassium, préalablement débarrassées du mercuritrithiocyanate de potassium et concentrées jusqu'à apparition d'une pellicule cristalline. A l'inverse du précédent, ce composé est très soluble dans l'eau.

Ces deux sels sont solubles dans l'alcool et l'acétone, d'où il est possible de les faire cristalliser parfaitement purs.

Nous noterons encore que toutes les tentatives de Rosenheim et Cohn [52] pour préparer le mercuritrithiocyanate de sodium ont échoué. Quelle que soit la méthode employée en vue de cette préparation, dans tous les cas, la formule correspondant aux cristaux finalement obtenus était : $(SCN)_2$ Hg, 2 SCN Na. Toujours d'après ces mêmes auteurs, le mercuritétrathiocyanate de sodium se présente sous forme de cristaux si hygroscopiques que l'analyse en est très pénible.

Nous n'abandonnerons pas la première partie de cet exposé sans remarquer l'emploi qui a été fait des mercurithiocyanates en chimie analytique. Une analyse des travaux relatifs à cet emploi sortirait du cadre de cet exposé, aussi indiquerons-nous seulement les principaux d'entre eux :

F. Jander [33], Behrens-Kley [1], Chamot [4], Kurt Heller [39], Feigl [16], Langer [40], Buscaron [2] ont montré l'emploi qui pouvait être fait de ces composés dans l'analyse micro-chimique.

D'autres auteurs ont étudié plus particulièrement la caractérisation, la séparation ou le dosage du fer, du cuivre, du cobalt et du cadmium par les mercurithiocyanates. Dans le tableau V, nous avons

TABLEAU V

Cu	R. Montequi [45], G. Spacu [56] Kolthoff [36], Straumanis [64]	R. Cohn [9] M. Golse [25]
Zn	R. Montequi [45], L. Kuhlberg [37] Cuvelier [11], [12], [14], Wenger [68]	R. Cohn [9] E. Monasch [44] J. Lurje[41] Imre Sarudi [30]
Cd	M. G. Rotter [53], R. Montequi [45] Cuvelier [11], Straumanis [64]	
Fe		G. Spacu [58]
Co	R. Montequi [45], B. Ormont [48] L. Kuhlberg [37], Cuvelier [13]	

groupé les travaux relatifs à ces différents éléments. Dans la troisième colonne de ce tableau, sont rassemblés les travaux plus spécialement consacrés au dosage des éléments indiqués dans la colonne 1.

Enfin, nous citerons les recherches de Cernatescu et Poni [3] relatives à la caractérisation des alcaloïdes par les mercurithiocyanates.

2° - Travaux relatifs aux mercure-II-thiocyanates en solution aqueuse

Les premiers travaux relatifs aux solutions aqueuses de mercurithiocyanates sont dûs à Rosenheim et Cohn [52]. Ces auteurs, en 1901, montrèrent par électrophorèse que le mercure est dans ces solutions sous forme d'anions complexes. Mesurant ensuite la conductibilité d'une solution aqueuse de $(SCN)_2Hg$, 2 SCNK ces mêmes auteurs précisent que ce sel double donne naissance à un ion complexe $[Hg(SCN)_4]^{--}$. Ils indiquent encore qu'on montrerait de la même façon, pour une solution de $(SCN)_2Hg$, SCNK l'existence de l'anion $[Hg(SCN)_3]$ à la condition d'opérer en solution alcoolique diluée, car, en solution aqueuse, le mercuritrithiocyanate de potassium se décompose progressivement.

Par la méthode classique des solubilités, F. Jander [33], en 1902, étudia la formation des ions complexes à partir du thiocyanate mercurique.

L'action de SCNK en solution aqueuse sur $(SCN)_2Hg$ entraîne la solubilisation du mercure sous la forme d'ions complexes du type 1-1 ; mais il en est ainsi, précise l'auteur, tant que les solutions de SCNK sont faiblement concentrées. Lorsque la concentration en SCNK augmente, Jander admet la formation en quantités variables d'ions complexes d'un type différent, plus riches en thiocyanate.

En 1905, Grossmann en Allemagne, Sherill et S. Skowronsky en Angleterre, publient les deux études les plus importantes relatives aux solutions aqueuses de mercurithiocyanates.

Dans la première partie de son travail, Grossmann [27], reprenant la méthode des solubilités utilisée par Jander, conclut à la formation simultanée des ions $[Hg(SCN)_3]^-$ et $[Hg(SCN)_4]^{--}$. Mais, ajoute Grossmann, comme pratiquement il y a toujours un excès de SCNK, on peut considérer que l'ion $[Hg(SCN)_4]^{--}$ existe seul. Dans la deuxième partie, reprenant cette étude par la mesure de la différence de potentiel qui prend naissance entre deux solutions de mercurithiocyanate de concentrations différentes, cet auteur précise que $[Hg(SCN)_4]^{--}$

se forme presque seul dans les solutions riches en SCNK et que c'est seulement dans les solutions fortement diluées qu'apparaît l'ion complexe $[Hg(SCN)_3]^-$. Enfin, après avoir calculé la constante d'équilibre du complexe 1 - 2 ($K = 2{,}5\ 10^{22}$), Grossmann montre que la stabilité des liaisons complexes de Hg avec Cl, Br, SCN, I, CN, croît du chlore au cyanogène.

C'est par des méthodes sensiblement identiques à celles qu'a utilisées Grossmann que Sherill et Skowronsky [54] ont étudié le comportement des mercurithiocyanates en solution aqueuse. Comme l'auteur allemand, ils ont d'abord appliqué la méthode des solubilités, puis ils ont mesuré la force électromotrice des chaînes de solutions de concentrations différentes, enfin ils ont calculé la constante d'équilibre de l'ion $[Hg(SCN)_4]^{--}$ en utilisant les résultats des mesures par rapport à une électrode au calomel. Sherill et Skowronsky ont, en outre, étudié l'édification des ions complexes en mesurant l'abaissement du point de congélation de solutions de SCNK en présence de thiocyanate mercurique.

Les conclusions rapportées par ces deux auteurs sont sensiblement identiques à celles que H. Grossmann a énoncées : formation de l'ion complexe $[Hg(SCN)_4]^-$ dont la constante d'équilibre calculée par ces auteurs est de $9{,}7\ 10^{21}$. Il convient cependant de noter qu'à aucun moment, les conditions d'expériences n'ont permis à ces auteurs d'observer la formation de l'ion $[Hg(SCN)_3]^-$ qu'avaient caractérisé Jander et Grossmann.

En 1929, reprenant l'étude des solutions étendues constituées par le mélange des ions $[Hg]^{++}$, $[SCN]^-$, Me^{+n} par la méthode des spectres d'absorption, Toshi-Inoue [66] conclut à la formation d'ions $[Hg(SCN)_3]^-$ si Me est un métal alcalin et $[Hg(SCN)_4]^{--}$ si Me est un métal alcalino-terreux.

G. Spacu et E. Popper [62], en 1934, par des mesures réfractométriques, montrent enfin que les solutions constituées par les ions Cl, Hg, SCN, K renferment la combinaison $[Hg(SCN)_4]K_2$.

CHAPITRE II

Etude des solutions équimoléculaires

Nous avons vu que la méthode des variations continues permet, dans le cas des solutions équimoléculaires, de déterminer la formule du complexe lorsqu'aucune précipitation ne précède l'édification des ions complexes. Dans ce cas, en effet, l'abscisse de la solution de composition maximum définit le rapport suivant lequel se sont unis les constituants de l'ion complexe.

Dans le cas de solutions aqueuses de mercure - II - thiocyanates obtenues par mélange des solutions équimoléculaires de $[Hg]^{++}$ et $[SCN]^{-}$, il est facile de prévoir que l'abscisse X, de la solution de composition maximum, varie même lorsqu'elle contient un seul ion complexe. L'abscisse de cette solution devrait avoir pour valeur :

$$\frac{1-X}{X} = \frac{1}{3} = 0{,}750 \text{ pour } [Hg(SCN)_3]^{-}$$

et

$$\frac{1-X}{X} = \frac{1}{4} = 0{,}800 \text{ pour } [Hg(SCN)_4]^{--}.$$

En fait, l'édification des ions complexes étant toujours précédée de la précipitation de $(SCN)_2 Hg$, les concentrations des réactifs qui contribuent effectivement à la formation du complexe ne sont plus égales. Il en résulte que la valeur de X ne peut être constante et ne précise plus le rapport suivant lequel les deux réactifs se sont combinés.

Il en est de même lorsque l'un des constituants réagit sous une forme polymère ; tel est le cas de l'eau oxygénée qui réagit parfois sous la forme $O_4 H_4$; $(O_2 H_2)_2$.

Nous allons voir que l'on peut cependant tirer de l'étude des solutions équimoléculaires, des renseignements précieux sur le comportement des mercure-II-thiocyanates.

La valeur de X, dans les conditions que nous venons de préciser, devient une fonction du titre des deux solutions équimoléculaires. On peut alors calculer les limites entre lesquelles X doit varier et le sens de cette variation lorsque Γ croît de zéro à l'infini.

P. Job [35] a montré que la constante d'équilibre K est donnée pour les solutions équimoléculaires, par la formule :

$$K = \left[\frac{3}{2}\right]^n \Gamma^n \frac{[(n+3)X - (n+2)]^{n+1}}{(3n+2) - 3(n+1)X} \qquad 1)$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$K\left[\frac{2}{3}\right]^n \frac{1}{\Gamma^n} = \frac{[(n+3)X - (n+2)]^{n+1}}{(3n+2) - 3(n+1)X} \qquad 2)$$

Le premier membre de l'équation 2) est nécessairement positif, K étant, par définition même, une constante positive. On a donc :

$$\frac{[(n+3)X - (n+2)]^{n+1}}{(3n+2) - 3(n+1)X} > 0 \qquad 3)$$

ce qui implique :

$$[(n+3)X - (n+2)]^{n+1}\,[(3n+2) - 3(n+1)X] \geqslant 0 \qquad 4)$$

Avant de déterminer les valeurs de X, pour lesquelles cette condition est réalisée, il convient d'envisager le cas où n est pair et le cas où n est impair.

a) n est impair : Dans ce cas $(n+1)$ est pair et le facteur $[(n+3)X - (n+2)]^{n+1}$ est toujours positif, quelle que soit la valeur de X. La condition exprimée en 4) sera donc réalisée si

$[(3n+2) - 3(n+1)X] \geqslant 0$ c'est-à-dire : $X \leqslant \dfrac{3n+2}{3(n+1)}$

b) n est pair : Dans ce cas $(n+1)$ est impair et la condition 4) est équivalente à :

$$[(n+3)X - (n+2)]\,[(3n+2) - 3(n+1)X] \geqslant 0$$

Il s'agit là d'une équation du deuxième degré dont le terme en X^2 est $-(n+3)\,[3(n+1)]\,X^2$; on sait que la condition précédente est réalisée pour les valeurs de X comprises entre les racines de l'équation :

$$\frac{n+2}{n+3} \leqslant X \leqslant \frac{3n+2}{3(n+1)}$$

Quelle que soit la valeur attribuée à n, X est astreint à ne varier qu'entre des limites bien définies. Tenant compte de cette remarque, voyons quelles peuvent être les valeurs de X pour que l'équation 2) soit satisfaite, lorsque Γ varie de zéro à l'infini.

Lorsque Γ tend vers 0, le premier membre de l'équation 2) tend vers l'infini et, par conséquent, le deuxième membre doit lui aussi deve-

nir infini. Comme X, nous venons de le voir, ne peut prendre une valeur supérieure à $\frac{3n+2}{3(n+1)}$ cette condition ne sera vérifiée que si le dénominateur tend vers zéro, c'est-à-dire si X tend vers la valeur $\frac{3n+2}{3(n+1)}$. Inversement, lorsque Γ tend vers l'infini, le premier membre de l'équation 2) tend vers zéro. Le deuxième membre de cette équation s'annule pour une valeur infinie du dénominateur, ou une valeur nulle du numérateur. Nous savons que seule cette deuxième condition peut être retenue, donc X doit tendre vers la valeur : $\frac{n+2}{n+3}$

En résumé, X peut prendre toutes les valeurs comprises entre :

$$\frac{n+2}{n+3} \leqslant X \leqslant \frac{3n+2}{3(n+1)}$$

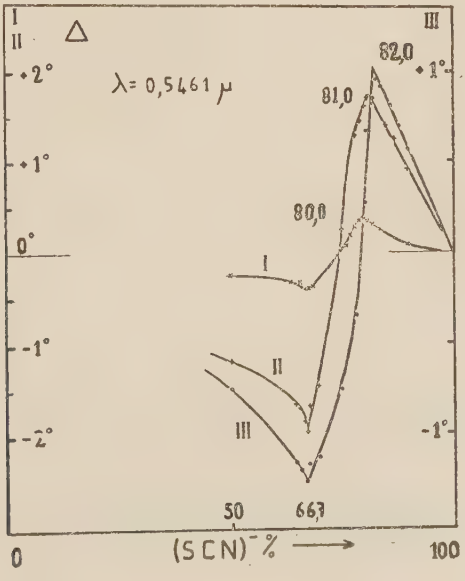
Lorsque l'ion complexe qui prend naissance dans le mélange de solutions équimoléculaires de $(NO_3)_2$ Hg et de $[SCN]^-$ sera du type 1-1, c'est-à-dire formé suivant l'équation d'équilibre :

$$(SCN)_2\,Hg + [SCN]^- \rightleftharpoons [Hg(SCN)_3]^-$$

l'abscisse X, de la solution de composition maximum sera astreinte à demeurer comprise entre 0,75 et 0,83 lorsque Γ croît de zéro à l'infini. Si le complexe formé est du type 1 - 2, on a dans ce cas :

$$(SCN)_2\,Hg + 2\,[SCN]^- \rightleftharpoons [Hg(SCN)_4]^{--}$$

avec $0{,}800 \leqslant X \leqslant 0{,}888$.



Graphique III

On voit que, pour les valeurs de X comprises entre 0,800 et 0,833, il n'est pas possible de préciser si le complexe formé est du type 1 - 1 ou 1 - 2. On doit également, dans ce cas, envisager l'hypothèse de la formation simultanée des deux complexes. Remarquons encore que lorsqu'un seul complexe prend naissance, les variations de X et de Γ se font en sens inverse.

Nous avons préparé des solutions équimoléculaires de $(NO_3)_2 Hg$ et de $[SCN]^-$: 0,100 ; 0,500 ; 1,205 M. Les courbes des écarts construites suivant le principe que nous avons donné (1re Partie, Chapitre II) ont été groupées sur le graphique III. Nous avons pu observer, comme on devait s'y attendre, que la valeur de Xm, abscisse de la solution de composition maximum, n'est pas constante.

TABLEAU VI

	Courbe	Γ	Xm
I	SCNK	0,100	0,800
II	SCN Na	0,500	0,81 + ε
III	SCNK	1,205	0,820
IV	SCNK (1)	0,500	0,81 + ε

L'examen du tableau précédent où sont groupés les résultats obtenus, montre que Xm, abscisse de la solution de composition maximum, reste compris entre 0,800 et 0,820, bien que les variations de Γ soient considérables. D'après les considérations théoriques que nous venons d'exposer, nous sommes, dans le cas où deux hypothèses sont possibles : il se forme un seul ion complexe dont il est impossible de déterminer la formule, ou bien il y a formation simultanée de deux complexes du type 1 - 1 et du type 1 - 2.

Le fait que des variations aussi considérables de Γ ne nous aient pas permis d'obtenir pour Xm une valeur extérieure à la bande 0,800-0,833, nous incline à penser que nous sommes dans le cas où il y a formation simultanée de 2 ions complexes. Le sens de la variation de Xm en fonction de Γ va nous fournir un argument plus probant encore.

(1) Pour rendre plus aisée la lecture du graphique, nous n'avons pas fait figurer cette courbe. Nous verrons bientôt les raisons qui nous ont conduit à la construire.

Nous avons vu, en effet, que dans le cas où il n'y a formation que d'un seul complexe, Xm et Γ varient dans un sens opposé. Le tableau précédent montre que dans ce cas particulier, au contraire, les variations de Xm et de Γ sont parallèles.

Cette anomalie permet d'envisager comme probable la présence simultanée de deux ions complexes $[Hg(SCN)_3]^-$ et $[Hg(SCN)_4]^{--}$.

Remarquons que Grossmann [27] avait émis l'hypothèse de la formation simultanée de ces deux ions, pour justifier les résultats qu'il avait obtenus.

Pour les courbes II et IV, Γ a la même valeur : 0,500 M, mais l'une a été obtenue avec une solution de thiocyanate de potassium et l'autre avec une solution de thiocyanate de sodium. Bien que les solutions de composition maximum aient même abscisse, les écarts Δ mesurés pour les mêmes solutions de la branche ascendante de la courbe sont différents. Nous avons observé, en effet, un phénomène sur lequel nous reviendrons au chapitre suivant et déjà, nous avons voulu nous assurer qu'il ne modifie pas l'abscisse du maximum, dans le cas de mélanges de solutions équimoléculaires.

CHAPITRE III

Etude des solutions non équimoléculaires

Nous avons vu dans la première partie (chapitre I), que l'étude des mélanges obtenus à partir de solutions non équimoléculaires permet, à la fois, de calculer la constante d'équilibre et la formule du complexe formé.

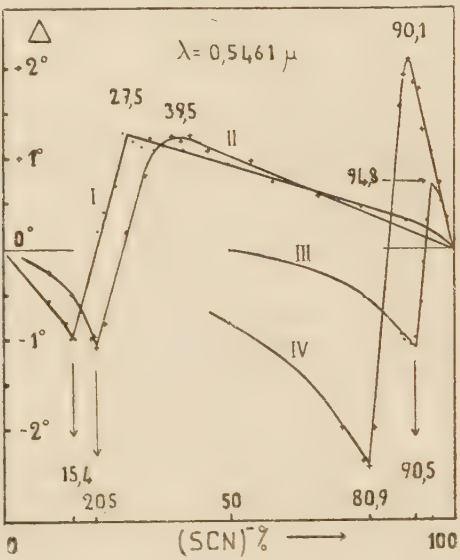
En effet, dans le cas où la formule de l'ion complexe n'est pas déterminée, on est obligé, pour le calcul de la constante d'équilibre, de faire une hypothèse sur la valeur de n. Le fait de trouver pour K une valeur constante, pour n arbitrairement choisi, confirme cette valeur et détermine ainsi la formule du complexe.

Il est bien évident que, dans le cas où deux complexes se forment simultanément, si les conditions sont telles que l'un des deux prédomine largement, on obtient pour K une valeur sensiblement constante. Il devient alors possible de déterminer sa formule et de donner de sa constante d'équilibre une valeur approchée.

Nous avons donc préparé des solutions de $[SCN]^-$ et de $(NO_3)_2\,Hg$ de titre Γ et Γ' différents. Déjà prévenu de l'existence simultanée de deux complexes, nous avons toujours cherché à nous placer dans des conditions de concentration telles que l'un des deux complexes prédomine largement. Guidé par les conclusions de Grossmann [27] et par la remarque que nous venons de faire pour les solutions équimoléculaires, nous avons cherché à avoir des concentrations en ions complexes aussi grandes et aussi faibles que possible. Nous avons été limité dans l'un et l'autre cas pour des raisons différentes.

Pour les solutions de titre peu élevé, les rotations 2α sont faibles et les écarts Δ trop petits ne permettent pas de suivre le phénomène

avec une précision suffisante (1). Nous étions également limité dans l'augmentation de la concentration, car la méthode des variations continues suppose rigoureusement applicable la loi d'action de masse, et on sait qu'il n'en est ainsi que dans le cas des solutions étendues.



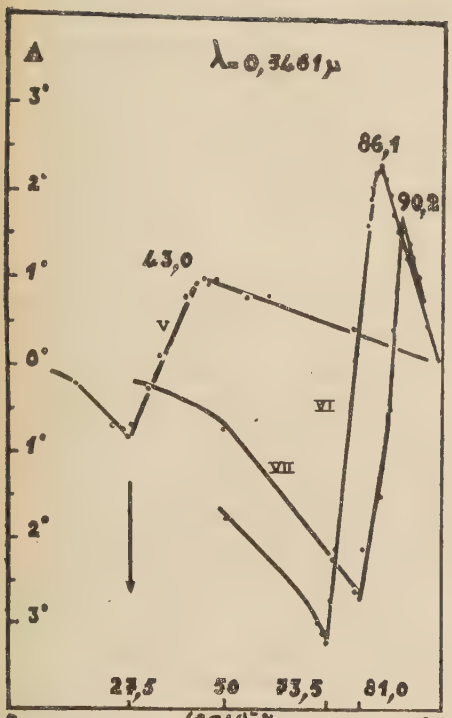
Graphique IV

Sur les graphiques IV, V, VI, VII sont groupées les courbes des écarts à la loi d'additivité sur lesquelles nous avons mesuré l'abscisse de la solution de composition maximum (2).

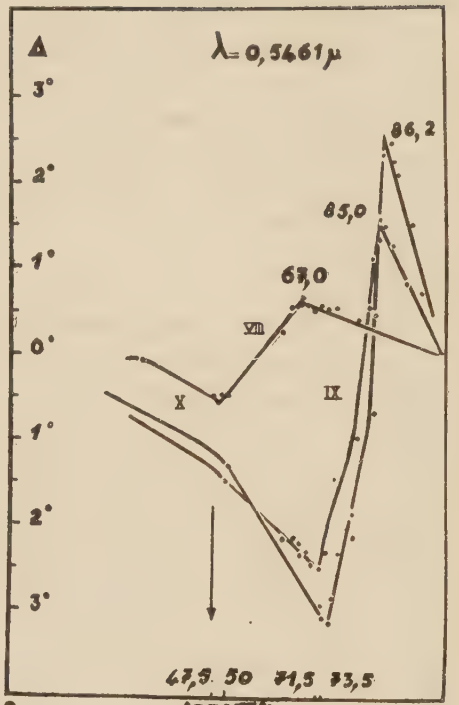
Dans le tableau VII, nous avons rassemblé les caractéristiques de chacune des courbes en respectant les notations jusqu'ici employées. Nous avons désigné par Xm la valeur de l'abscisse de la solution de composition maximum, par K_1 la constante d'équilibre correspondant à la formule $[Hg(SCN)_4]^{--}$, K_2 celle qui correspond à l'ion complexe $[Hg(SCN)_4]^{--}$, K_3 celle de l'ion complexe $[Hg(SCN)_5]^{---}$. Les valeurs de K_1, K_2, K_3 ont été calculées à l'aide des formules établies au chapitre I de la première partie.

(1) Un essai réalisé avec des solutions équimoléculaires : 0,0500M, dans les meilleures conditions que permettait le dispositif expérimental utilisé, pour la raie indigo du mercure, nous a donné un écart de 0°,25 pour la solution de composition maximum. Nous avons jugé cet écart trop faible pour faire état de cette courbe.

(2) On trouvera au chapitre II de la première partie la valeur de la double rotation magnéto-optique 2α de l'eau bidistillée mesurée dans les conditions d'observation correspondant à ces différentes courbes.



GRAPHIQUE V



GRAPHIQUE VI

Si quelques valeurs de K_1 et de K_2 se sont montrées assez homogènes, les valeurs obtenues lorsque Γ et p varient plus largement, ne permettent en aucun cas de déterminer une constante.

TABLEAU VII

		Γ	p	Xm	K_1	K_2	K_3
I	SCNK	0,100	11,1	0,275	$1,1\ 10^{-2}$	$2,4\ 10^{-6}$	$5,8\ 10^{-6}$
II	$(SCN)_2$ Ba	0,115	7,72	0,395	$4,8\ 10^{-2}$	$4,1\ 10^{-4}$	$4,7\ 10^{-11}$
III	SCNK	0,974	0,205	0,948	$1,0\ 10^{-1}$	0	$4,2\ 10^{-4}$
IV	SCNNa	1,094	0,474	0,901	1,4	$2,4\ 10^{-4}$	$2,6\ 10^{-4}$
V	SCNK	0,100	5,32	0,430	$1,3\ 10^{-2}$	$8,2\ 10^{-10}$	$1,3\ 10^{-6}$
VI	SCNNa	0,974	0,718	0,861	1,8	$1,7\ 10^{-3}$	$2,7\ 10^{-2}$
VII	SCNK	1,094	0,474	0,902	3,0	$6,0\ 10^{-4}$	$2,0\ 10^{-4}$
VIII	SCNK	0,100	2,21	0,670	$5,5\ 10^{-2}$	$3,6\ 10^{-5}$	$5,5\ 10^{-8}$
IX	SCNK	0,6249	0,800	0,850	1,28	$1,0\ 10^{-3}$	$2,5\ 10^{-5}$
X	SCNK	0,974	0,718	0,862	1,9	$1,7\ 10^{-3}$	$1,2\ 10^{-4}$
XI	$(SCN)_2$ Ba	0,1273	3,878	0,531	$4,0\ 10^{-2}$	$3,3\ 10^{-5}$	$1,9\ 10^{-6}$

De l'examen de ce tableau, il ressort que tous nos essais tendant à nous placer dans des conditions telles que l'un des complexes prédomine largement semblent avoir échoué.

Ces résultats confirment les observations que nous avions présentées en collaboration avec F. Gallais [22] et montrent seulement que, si dans les solutions de mercure - II - thiocyanate, un seul ion complexe prend naissance, il n'est ni du type 1 - 1, ni du type 1 - 2, ni du type 1 - 3.

Les résultats que nous venons d'exposer nous ont cependant permis de préciser deux points importants :

Les courbes dont nous avons rapporté le tracé et les caractéristiques étaient obtenues à partir de solutions de SCNK, SCNNa, $(SCN)_2$ Ba. Si les conclusions présentées par Toshi-Inoue [66] étaient valables, nous aurions dû obtenir pour K_1 une bonne constante avec les solutions de thiocyanates alcalins et une valeur constante de K_2 pour les courbes obtenues avec les solutions de $(SCN)_2$ Ba. Rappelons, en effet que cet auteur avait indiqué que l'ion complexe formé dans les solutions de mercure - II - thiocyanates alcalins est $[Hg\ (SCN)_3]^-$ et que dans les solutions de mercure - II - thiocyanates alcalino-terreux l'ion complexe formé est $[Hg\ (SCN)_4]^{--}$.

Les résultats que nous avons obtenus ne nous permettent pas de préciser la nature des ions complexes formés, mais en aucun cas, ils ne confirment les conclusions présentées par Toshi-Inoue. Comme on pouvait le prévoir, l'édification des ions complexes dans les solutions étudiées apparaît comme absolument indépendante de la nature de l'ion métallique associé.

Dans les mélanges préparés à partir de solutions de thiocyanate de potassium et de nitrate mercurique de titre élevé, nous avons observé, dans les solutions correspondant à la branche ascendante de la courbe la formation d'un précipité cristallin qui disparaissait un peu avant la solution de composition maximum. L'analyse a montré qu'il convenait d'attribuer à ce précipité la formule $(SCN)_2$ Hg, SCNK. En filtrant les solutions, avant de mesurer leur rotation magnéto-optique, nous éliminions donc une partie d'un des ions complexes qui prend naissance lors du mélange des solutions de SCNK et $(NO_3)_2$ Hg. Nous étions alors en droit de nous demander si, dans ces conditions, l'abscisse du maximum de la courbe n'était pas modifiée.

Il semblait a priori que même dans ce cas l'abscisse de la solution de composition maximum doive conserver toute sa valeur. N'ayant pu

justifier cette hypothèse par des considérations purement théoriques, nous avons pensé qu'il était nécessaire d'en donner au moins une vérification expérimentale.

A la même solution de $(NO_3)_2 Hg$, nous avons couplé des solutions de SCN Na et SCNK de titre Γ'_1 et Γ'_2 égal. Avec le sel de sodium, les solutions servant à la construction de la courbe ne contenaient, à aucun moment, de précipité cristallin. Les rotations magnéto-optiques mesurées dans ce cas sont plus grandes, mais l'abscisse de la solution de composition maximum ne change pas (courbes IV et VII ; II et IV dans le groupe des équimoléculaires).

De l'étude des solutions équi et non équimoléculaires, il ressort :

1° - Que les solutions aqueuses de mercure-II-thiocyanates contiennent en proportion variable au moins les deux ions complexes : $[Hg(SCN)_3]^-$ et $[Hg(SCN)_4]^{--}$;

2° - Que la formation de l'un ou de l'autre de ces cations n'est nullement influencée par la nature de l'anion qui lui est associé ;

3° - Que la précipitation d'un ion complexe dans les solutions correspondant à la branche ascendante de la courbe des écarts paraît ne pas modifier l'abscisse de la solution de composition maximum.

TROISIÈME PARTIE

POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE MOLÉCULAIRE CALCUL DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

CHAPITRE PREMIER

Pouvoir rotatoire magnétique moléculaire des mercure-II-thiocyanates et de leurs composants

a) Préparation des composés cristallisés

L'obtention à l'état cristallisé des mercure-II-thiocyanates de potassium est facilitée par la faible solubilité dans l'eau froide du composé $(SCN)_2 Hg$, SCNK et par la grande solubilité dans ces conditions du composé $(SCN)_2 Hg$, 2 SCNK.

Nous avons traité à une température d'environ 80° 62 gr. de thiocyanate mercurique additionnés de 50 cm³ d'eau distillée, par 34 gr. de SCNK ajoutés par petites fractions. Nous avons filtré la liqueur chaude. Par refroidissement on voit se séparer des aiguilles incolores, bien cristallisées. La solution limpide qui baigne ces cristaux est alors décantée, concentrée légèrement au bain-marie, puis refroidie. On obtient un second jet de cristaux identiques à ceux précédemment retirés de la solution. On décante une seconde fois, on concentre à nouveau au bain-marie, jusqu'à apparition d'une très légère pellicule cristalline. La solution refroidie abandonne de nouveau des cristaux identiques aux premiers, mais parfois mélangés à quelques cristaux incolores en tablette.

La liqueur devenue sirupeuse une nouvelle fois décantée est concentrée au bain-marie jusqu'à formation d'une pellicule cristalline, puis abandonnée au refroidissement. On obtient alors des cristaux incolores en tablette. Le liquide recueilli au moment de l'essorage de ces derniers cristaux peut être soumis à une nouvelle concentration, suivie d'un refroidissement énergique, on obtient encore des cristaux du même type.

Nous avons purifié chaque groupe de cristaux ainsi obtenus, par dissolution dans l'acétone et évaporation lente de celle-ci. Après cette recristallisation, chaque groupe de cristaux ainsi préparé est lavé rapidement à l'alcool et à l'éther et finalement séché dans un exsiccateur.

Pour chacun des groupes de cristaux ainsi obtenu, nous avons dosé le mercure par électrolyse suivant la technique proposée par François [18] et l'ion $[SCN]^-$ par oxydation volumétrique suivant la méthode indiquée par Jamieson [32]. Rappelons que cette méthode consiste à faire agir l'iodate de potassium en milieu chlorhydrique sur les thiocyanates. Dans le cas des mercurithiocyanates, la réaction s'écrit :

$$(SCN)_2\,Hg,\ 2\,SCNK + 6\,IO_3K + 12\,Cl\,H$$
$$= SO_4Hg + SO_4K_2 + 2\,SO_4H_2 + 6\,ICl + 6\,ClK + 2OH_2 + 4CNH$$

Nous avons obtenu les résultats suivants :

	trouvé %		calculé %	
	Hg	SCN	Hg	SCN
$(SCN)_2\,Hg,\ SCNK$	48,18	42,00	48,46	42,09
$(SCN)_2\,Hg,\ 2\,SCNK$	39,1	45,50	39,25	45,45

Nous avons également préparé du thiocyanate de potassium anhydre, par fusion de SCNK prolabo R.P. refroidi et conservé dans le vide sur P_2O_5. L'analyse de cet échantillon par pesée de SCN Ag a donné 98,7 % de SCNK.

b) Constante de VERDET des solutions et pouvoir rotatoire magnétique moléculaire des mercure-II-thiocyanates et de leurs composants

Ayant préparé les sels de potassium des mercurithiocyanates, nous nous sommes proposé de calculer leur pouvoir rotatoire magnétique moléculaire à partir de la constante de Verdet de leur solution. Nous avons également déterminé le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire de leurs composants pour le calcul ultérieur de l'exaltation de l'effet Faraday, dû à l'édification des molécules complexes (1).

Dans le tableau VIII, nous avons groupé les caractéristiques des solutions qui nous ont conduit au calcul du pouvoir rotatoire magnétique spécifique $[\omega]$ et au pouvoir rotatoire magnétique moléculaire A_M. Dans ce tableau, p représente le poids de substance par cm^3 exprimé en gramme et D la densité de la solution.

(1) Les mercurithiocyanates étaient dissous dans l'acétone, le nitrate mercurique dans une solution aqueuse de NO_3H à 3 %, le thiocyanate de potassium et le nitrate de potassium dans l'eau.

TABLEAU VIII

	P	D	$\lambda = 0{,}5780\ \mu$		$\lambda = 0{,}5461\ \mu$	
			$[\omega]$	Λ_M	$[\omega]$	Λ_M
$(SCN)_2$ Hg, SCNK	0,1267	0,8985	$2{,}63\ 10^{-2}$	10'90	$3{,}03\ 10^{-2}$	12'53
$(SCN)_2$ Hg, 2 SCNK ..	0,08583	0,8676	$3{,}17\ 10^{-2}$	16'20	$3{,}73\ 10^{-2}$	19'05
SCNK (1)	0,2410	1,1126	$2{,}3\ 10^{-2}$	2'02	$3{,}0\ 10^{-2}$	2'28
$(NO_3)_2$ Hg	0,1031	1,0972	$0{,}44\ 10^{-2}$	1'44	$0{,}62\ 10^{-2}$	2'00
NO_3K	0,1517	1,0924	$0{,}40\ 10^{-2}$	0'406	$0{,}43\ 10^{-2}$	0'433

(1) F. Gallais et D. Voigt (communication orale).

CHAPITRE II

Pourcentage des complexes 1-1 et 1-2 dans les solutions de composition maximum

Le pouvoir rotatoire magnétique étant une propriété additive, pour un ion tel que $[Hg\ (SCN)_3]^-$, on peut calculer par simple additivité la rotation magnéto-optique ionique suivant l'équation :

$$\Lambda_M = 3\,\Lambda_{(SCN)^-} + \Lambda_{[Hg]^{++}}$$

La différence Δ entre Λ_M mesuré et calculé, qui traduit une exaltation de l'effet Faraday spécifique de l'édification de l'ion complexe

$$\Delta\Lambda_{[Hg\ (SCN)_3]^-} = \Delta_1$$

peut se calculer par l'une ou l'autre des deux équations :

$$\Delta_1 = \left[\Lambda_{[Hg\ (SCN)_3]K} - \Lambda_{[K]^+}\right] - \left[\Lambda_{[Hg]^{++}} + 3\,\Lambda_{(SCN)^-}\right]$$

$$\Delta_1 = \left[\Lambda_{[Hg\ (SCN)_3]K} + 2\,\Lambda_{(NO_3K)}\right] - \left[\Lambda_{(NO_3)_2Hg} + 3\,\Lambda_{(SCNK)}\right]$$

suivant que l'on considère l'édification du complexe sous forme d'une réaction ionique ou moléculaire.

Si nous rapprochons la valeur Δ_1, ainsi définie, de l'écart Δ positif, mesuré pour une solution quelconque, écart qui, de par sa construction même traduit la formation de l'ion complexe dans cette solution, on peut écrire :

$$\Delta = C^{te}\,\Delta_1\,C$$

C mesurant la concentration de l'ion complexe. En tenant compte des conditions expérimentales dans lesquelles Δ a été mesuré, on devra écrire :

$$\frac{\Delta}{2\,Hl} = \Delta_1\,C \qquad 1)$$

Envisageons maintenant le cas où les solutions considérées sont le siège de réactions entre ions conduisant non plus à la formation d'un ion, mais de deux ions complexes.

Si pour une solution donnée, on désigne par Y et Z la proportion des deux complexes dont les écarts ioniques à la loi d'additivité sont respectivement Δ_1 et Δ_2, tout se passe dans cette solution comme si on avait affaire à un seul ion complexe dont l'écart Δ_3 à la loi d'additivité ionique serait :

$$\Delta_3 = Y\,\Delta_1 + Z\,\Delta_2 \qquad 2)$$

avec évidemment :

$$Y + Z = 1 \qquad 3)$$

Dans ces conditions, l'équation 1) devient :

$$\frac{\Delta}{2\,HI} = C\,\Delta_3$$

et en tenant compte des équations 2) et 3) :

$$\frac{\Delta}{2\,HI} = C\,[Y\,\Delta_1 + (1 - Y)\,\Delta_2]$$

Il devient donc possible de calculer la proportion de 2 ions complexes dans une solution quelconque, si on connaît la concentration totale de cette solution en ions complexes. Cette détermination devient facile si on a affaire à des ions complexes un tant soit peu stables, c'est-à-dire si, dans le cas particulier des mercure - II - thiocyanates, on peut considérer que tout le mercure est complexé. Pour une solution d'abscisse X, on a alors :

$$C = (1 - X)\,\Gamma\,10^{-3}$$

Application aux solutions étudiées :

Pour chacun des deux complexes considérés, le calcul de l'écart à la loi d'additivité Δ a donné :

pour $\lambda = 0{,}5780\ \mu$

$\Delta_1 = 4',21$ (1)

$\Delta_2 = 7',49$ (1)

pour $\lambda = 0{,}5461\ \mu$

$\Delta_1 = 4',99$

$\Delta_2 = 9',23$

Ces valeurs ont été déterminées à l'aide des données numériques du tableau VIII. Pour $\Lambda^{\circ}_{[Hg]^{++}}$ nous avons pris la valeur 1',166 indi-

(1) Le calcul effectué avec la formule moléculaire donne :

$\Delta_1 = 4',22$ $\Delta_2 = 7',50$

quée par De Mallemann [42], pour $\lambda = 0{,}5780\,\mu$; ce qui donne, en admettant comme coefficient de dispersion 1,13, lorsqu'on passe de $\lambda = 0{,}5780\,\mu$ à $\lambda = 0{,}5461\,\mu$: 1',318.

La valeur de Δ_K a été prise également dans les tables de De Mallemann [42] : 0',2744 pour $\lambda = 0{,}5780\,\mu$ et calculé pour $\lambda = 0{,}5461\,\mu$: 0',3101.

Les valeurs ainsi calculées nous ont permis de déterminer la proportion des complexes 1 - 1 et 1 - 2 dans les solutions de composition maximum étudiées aux chapitres I et II de la deuxième partie et dont l'écart Δ est mesuré graphiquement sur les courbes des écarts.

Nous avons résumé les résultats obtenus dans le tableau IX. Dans ce tableau, nous avons représenté par Δ_m l'écart à la loi d'additivité correspondant à la solution de composition maximum.

TABLEAU IX

Courbes	Δ_m	$[Hg(SCN)_3]^-$	$[Hg(SCN)_4]^{--}$
		%	%
I	76',2	80	20
II	75'	78	22
III	45'	102	0
IV	127',8	55	45
V	63',6	71	29
VI	144'	69	31
VII	107',4	90	10
VIII	38',4	67	33
IX	94',2	87	13
X	155',4	68	32
XI	60',6	76	24
		Equimoléculaires	
I	21',6	76	24
II	105'	74	26
III	250',2	68	32
IV	102'	79	21

L'examen de ce tableau montre que dans un cas seulement nous avons eu une solution de composition maximum ne contenant que l'un des complexes. Dans tous les autres cas, cette solution contenait en proportions variables les deux ions complexes.

Nous avons là la vérification de l'hypothèse formulée précédemment pour expliquer les variations anormales de l'abscisse de la solution de composition maximum des solutions équimoléculaires et les valeurs incohérentes obtenues pour les constantes d'équilibre.

CHAPITRE III

Constante K_1 du complexe $[Hg(SCN)_3]^-$

Ayant montré que les solutions aqueuses de mercure-II-thiocyanates sont le plus souvent constituées par le mélange de deux ions complexes, nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible de donner une valeur approximative de la constante d'équilibre de ces ions.

Le problème revenait donc à déterminer sur les courbes expérimentales l'abscisse d'une solution pour laquelle on peut considérer que tout se passe comme si un seul ion complexe prenait naissance. On est alors conduit à supposer que dans chaque solution tout le mercure passe en totalité sous la forme $[Hg(SCN)_3]^-$ ou bien $[Hg(SCN)_4]^{--}$. La courbe des écarts, en tenant compte des conditions expérimentales, serait, dans l'un et l'autre cas, une droite définie par l'une ou l'autre des équations :

$$\Delta_1''' = \Delta_1\ 2\ Hl\ \Gamma\ (1 - X)\ 10^{-3}$$
$$\Delta_2''' = \Delta_2\ 2\ Hl\ \Gamma\ (1 - X)\ 10^{-3}$$

Si on remarque que dans la deuxième branche descendante de la courbe des écarts tout le mercure contenu dans chaque solution est totalement complexé, il est bien évident que cette partie de la courbe se situe entre les droites Δ_1''' et Δ_2''' (graphique VII).

Si $\Delta_2 > \Delta_1$, la courbe expérimentale des écarts coupe donc nécessairement la droite Δ_1''' en un point pour lequel tout se passe comme si la totalité du mercure contenu dans la solution qui lui correspond est sous forme de $[Hg(SCN)_3]^-$; à condition toutefois que cette solution soit limpide. On est donc en droit de calculer en ce point la constante d'équilibre K_1 de cet ion complexe.

Dans le tableau X, nous avons groupé les résultats relatifs à chacune des courbes que nous avons tracées. X_0 représente la valeur de l'abscisse du point d'intersection de la courbe des écarts et de la droite Δ_1'''.

TABLEAU X

Courbes	X_0	K_1
I	0,267	$0{,}78\ 10^{-2}$
II	0,345	$1{,}2\ 10^{-2}$
III	0,946	$5{,}5\ 10^{-2}$
IV	0,885	0,10
V	0,420	$0{,}89\ 10^{-2}$
VI	0,841	0,17
VII	0,900	1,4
VIII	0,650	$2{,}6\ 10^{-2}$
IX	0,846	0,72
X	0,857	0,99
XI	0,515	$2{,}5\ 10^{-2}$

Les valeurs de K_1 non soulignées ne peuvent être retenues car la solution correspondant à X_0 contenait un précipité amorphe ou cristallin.

L'examen de ce tableau nous permet de remarquer :

1° - Que pour toutes les valeurs de X_0, pour lesquelles la solution correspondante ne contenait aucun précipité, on a pour K_1 une assez bonne constante dont on peut prendre comme valeur moyenne :

$$K_1 = 2{,}1\ 10^{-2}$$ (température moyenne 16°) ;

2° - Que la valeur de K_1 ne dépend nullement du cation associé à l'anion complexe ;

3° - Qu'à la valeur de X_0 ainsi déterminée, correspond dans presque tous les cas la première solution pour laquelle tout le thiocyanate mercurique précipité disparaît.

CHAPITRE IV

Constante K_2 du complexe $[Hg(SCN)_4]^{--}$

Connaissant la constante d'équilibre K_1 de l'anion complexe $[Hg(SCN)_3]^-$ et, dans une solution quelconque, la proportion des deux complexes, il devient possible de calculer K_2, constante d'équilibre de l'ion $[Hg(SCN)_4]^{--}$. On peut écrire en effet :

$$K_1 = \frac{(SCN)_2 Hg \times SCN}{[Hg(SCN)_3]}$$

$$K_2 = \frac{(SCN)_2 Hg \times (SCN)^2}{[Hg(SCN)_4]^{--}}$$

et, en faisant le rapport de ces deux valeurs :

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{[Hg(SCN)_3]}{[Hg(SCN)_4]} [SCN]$$

En désignant par a la concentration de la solution en complexe du type 1 - 1 et par b celle du complexe du type 1 - 2, dans la même solution, l'équation précédente devient :

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{a}{b} [SCN]$$

Le facteur [SCN] représente la concentration de la solution en ions thiocyaniques libres. Pour la solution de composition maximum, la concentration en [SCN] libre est celle exactement nécessaire pour que soient réalisées simultanément les deux équations d'équilibre :

$$(NO_3)_2 Hg + 3 [SCN]^- \rightleftharpoons [Hg(SCN)_3]^- + 2 [NO_3]^-$$

$$(NO_3)_2 Hg + 4 [SCN]^- \rightleftharpoons [Hg(SCN)_4]^{--} + 2 [NO_3]^-$$

Pour cette solution on peut calculer [SCN] libre par différence entre le thiocyanate total et les quantités nécessaires à l'édification de chacun des deux ions complexes. Si a et b sont les concentrations

des ions complexes dans la solution considérée, 3 a et 4 b mesurent le thiocyanate consommé par les complexes. On aura donc :

$$[SCN] \text{ libre} = X\Gamma' - (3a + 4b)$$

Connaissant la concentration totale en complexes $(1 - X)\ \Gamma$ (1) et la proportion des deux ions $[Hg(SCN)_3]^-$ et $[Hg(SCN)_4]^{--}$ on calcule aisément K_2. Si y est la proportion du complexe 1 - 1 et z celle du complexe 1 - 2, les valeurs de a et de b sont données par les égalités :

$$a = y\Gamma\ (1 - X)$$
$$b = z\Gamma\ (1 - X)$$

La valeur de K_2 sera finalement donnée par l'équation :

$$K_2 = K_1 \frac{a}{b} [X\Gamma' - \Gamma\ (1 - X)\ (3y + 4z)\ ]$$

En tenant compte que $y + z = 1$ et $\frac{a}{b} = \frac{y}{z}$, l'équation précédente devient :

$$K_2 = K_1 \frac{y}{1 - y} [X\Gamma' - \Gamma\ (1 - X)\ (4 - y)\ ] \qquad (2)$$

TABLEAU XI

Courbes	$[Hg(SCN)_4]^{--}$	K_2
I	20	$6{,}1\ 10^{-3}$
II	22	$9{,}4\ 10^{-3}$
III	0	
IV	45	$2{,}3\ 10^{-3}$
V	29	$2{,}1\ 10^{-3}$
VI	31	$7{,}2\ 10^{-3}$
VII	10	2,1
VIII	33	$1{,}2\ 10^{-3}$
IX	13	1,8
X	32	$7{,}0\ 10^{-3}$
XI	24	$4{,}5\ 10^{-3}$
	Equimoléculaires	
I	24	$1{,}0\ 10^{-3}$
II	26	$5{,}7\ 10^{-3}$
III	32	$11\ 10^{-3}$
IV	21	$7{,}9\ 10^{-3}$

(1) Toujours en supposant que tout le mercure est complexé.

(2) Nous avons appliqué au cas particulier des mercure-II-thiocyanates la méthode générale proposée par F. Gallais [24] pour la détermination approximative de la constante d'équilibre de deux complexes prenant simultanément naissance dans une même solution.

L'examen du tableau XI dans lequel nous avons groupé les valeurs obtenues pour K_2 montre qu'elles sont cohérentes pour les courbes dont la solution de composition maximum renferme plus de 13 % du complexe 1 - 2, à l'exception de la courbe III du groupe des équimoléculaires.

La valeur moyenne adoptée pour cette constante est, dans ces conditions :

$$K_2 = 5{,}0\ 10^{-3} \qquad (1)$$

La comparaison avec les valeurs obtenues pour les mercuriiodures montre que les mercurithiocyanates correspondants sont moins stables. En effet, F. Gallais [20] avait calculé pour $[Hg\ I_3]^-$ à 99° : $K_1 = 5{,}6\ 10^{-2}$ et pour $[Hg\ I_4]^{--}$ à 20° : $K_2 = 2{,}5\ 10^{-5}$

(1) Remarquons que sur un nombre plus limité d'exemples nous avions trouvé, en collaboration avec F. Gallais [23], pour K_1 et K_2 les valeurs $2{,}1\ 10^{-2}$ et $5{,}0\ 10^{-3}$.

CHAPITRE V

Construction de la courbe théorique des écarts, relative aux mercure-II-thiocyanates

Si nous reprenons l'exposé présenté dans la première partie de ce travail, nous voyons que la courbe des écarts à la loi d'additivité comprend trois tronçons distincts : une branche descendante correspondant à la précipitation du thiocyanate mercurique, une branche ascendante traduisant l'édification d'ions complexes, enfin une seconde branche descendante due à l'appauvrissement progressif de la solution en mercure et parallèlement en ions complexes.

Voyons s'il est possible de donner une interprétation mathématique de ces différentes constatations et, partant, de construire une courbe théorique des écarts.

a) Précipitation du thiocyanate mercurique

Reprenons (graphique I) l'interprétation de la droite AB. Cette droite, de par sa construction même, traduit la somme des doubles rotations dues aux différents éléments de la solution :

$$2\alpha' = (1 - X)\,\Gamma\left[\Lambda_{[NO_3]^-} + \Lambda_{[Hg]^{++}}\right] + X\,\Gamma'\left[\Lambda_{[SCN]^-} + \Lambda_{[Me]^+}\right] + OH_2$$

Nous savons, d'autre part, que pour cette partie de la courbe, la précipitation du thiocyanate mercurique entraîne la disparition de la totalité de $[SCN]^-$ et d'une partie de $[Hg]^{++}$ (1).

(1) En effet, si on néglige la solubilité du thiocyanate mercurique dans l'eau, la concentration en SCN étant $X\,\Gamma'$, la quantité de mercure éliminée de la solution est : $\frac{1}{2} X\,\Gamma'$.

En fait, la double rotation magnéto-optique que l'on mesure pour de telles solutions est représentée par l'égalité :

$$2\alpha = (1 - X)\ \Gamma\ \Lambda_{[NO_3]^-} + [(1 - X)\ \Gamma - \frac{1}{2}\ X\ \Gamma']\ \Lambda_{[Hg]^{++}} + X\ \Gamma'\ \Lambda_{[Me]^+} + OH_2$$

L'écart à la loi d'additivité $\Delta = 2\alpha - 2\alpha'$ est donc :

$$\Delta = -\left[\frac{1}{2}\ X\ \Gamma'\ \Lambda_{[Hg]^{++}} + X\ \Gamma'\ \Lambda_{[SCN]^-}\right]$$

Il est bien évident que le minimum A a lieu pour la valeur de X correspondant à la précipitation totale du mercure, c'est-à-dire pour :

$$X = \frac{2\Gamma}{2\Gamma + \Gamma'}$$

b) Edification des ions complexes

Dans cette deuxième partie de la courbe, nous admettons qu'un seul ion complexe prend naissance. Nous établirons la courbe théorique des écarts en supposant tout d'abord que $[Hg(SCN)_3]^-$ se forme seul dans les solutions étudiées.

a) $$\frac{2\Gamma}{2\Gamma + \Gamma'} < X < \frac{3\Gamma}{3\Gamma + \Gamma'}$$

Il est nécessaire de considérer, pour cette partie de la courbe, que le complexe du type 1 - 1 prend naissance suivant les équations :

$$(NO_3)_2\,Hg + 2\,[SCN]^- = (SCN)_2\,Hg + 2\,[NO_3]^-$$

$$(SCN)_2\,Hg + [SCN]^- \rightleftharpoons [Hg(SCN)_3]^-$$

Dans les limites des variations que nous venons de fixer pour X, et en tenant compte des équations précédentes, traduisant la formation de l'ion $[Hg(SCN)_3]^-$, il ressort que la concentration en ions complexes des solutions correspondant à cette partie de la courbe sera donnée par l'expression : $[X\ \Gamma' - 2\ (1 - X)\ \Gamma]$ mesurant l'excès de $[SCN]^-$ après la précipitation totale du mercure sous forme de thiocyanate mercurique. Pour de telles solutions, la double rotation magnéto-optique mesurée est :

$$2\alpha = [X\ \Gamma' - 2\ (1 - X)\ \Gamma]\ \Lambda_1 + (1 - X)\ \Gamma\ \Lambda_{[NO_3]^-} + X\ \Gamma'\ \Lambda_{[Me]^+} + OH_2$$

On calcule alors pour $2\alpha - 2\alpha'$:

$$\Delta = [X\ \Gamma' - 2\ (1 - X)\ \Gamma]\ \Lambda_1 - \left[(1 - X)\ \Gamma\ \Lambda_{[Hg]^{++}} + X\ \Gamma'\ \Lambda_{[SCN]^-}\right] \quad (1)$$

(1) $\Delta_1 = \Delta_{[Hg(SCN)_3]^-}$

En tenant compte de l'écart à la loi d'additivité dû à l'édification de l'ion complexe, l'égalité précédente peut s'écrire :

$$\Delta = [X\Gamma' - 2(1-X)\ \Gamma]\ \Delta_1 - [(1-X)\ \Gamma - X\Gamma' + 2(1-X)\ \Gamma]\ \Lambda_{[Hg]^{++}}$$
$$- [X\Gamma' - 3X\ \Gamma' + 6(1-X)\ \Gamma]\ \Lambda_{[SCN]^-}$$

ou encore :

$$\Delta = [X\Gamma' - 2(1-X)\ \Gamma]\ \Delta_1 - [3(1-X)\ \Gamma - X\Gamma']\ \Lambda_{(SCN)_2\,Hg}$$

La valeur maximum de l'écart à la loi d'additivité aura lieu pour $[3(1-X)\ \Gamma - X\ \Gamma'] = 0$, c'est-à-dire lorsque X aura la valeur $\frac{3\Gamma}{3\Gamma + \Gamma'}$

$$b)\ X > \frac{3\Gamma}{3\Gamma + \Gamma'}$$

A partir d'une certaine valeur de l'abscisse, les ions thiocyaniques sont en quantité suffisante pour que tout le mercure mis en œuvre soit complexé. Pour les solutions appartenant à cette dernière partie de la courbe, la valeur des écarts à la loi d'additivité sera donc :

$$\Delta = (1-X)\ \Gamma\ \Delta_1$$

Ainsi, en supposant que seul l'ion $[Hg(SCN)_3]^-$ prenne naissance dans les solutions étudiées, la courbe théorique des écarts traduisant sa formation est donnée successivement par les équations :

$$\Delta'_1 = -\frac{1}{2}\ X\ \Gamma'\ \Lambda_{(SCN)_2\,Hg}$$

$$\Delta''_1 = [X\Gamma' - 2(1-X)\ \Gamma]\Delta_1 - [3(1-X)\ \Gamma - X\ \Gamma']\ \Lambda_{(SCN)_2\,Hg}$$

$$\Delta'''_1 = (1-X)\ \Gamma\ \Delta_1$$

En appliquant un raisonnement analogue, mais en supposant cette fois que seul l'ion $[Hg(SCN)_4]^{--}$ prenne naissance dans les solutions étudiées, on tracerait la courbe théorique des écarts de ce complexe. Cette courbe serait formée, comme précédemment, par les segments de droites :

$$\Delta'_2 = -\frac{1}{2}\ X\ \Gamma'\ \Lambda_{(SCN)_2\,Hg}$$

$$\Delta''_2 = \frac{1}{2}[X\Gamma' - 2(1-X)\ \Gamma]\ \Delta_2 - [2(1-X)\ \Gamma - \frac{1}{2}\ X\Gamma']\ \Lambda_{(SCN)_2\,Hg}$$

$$\Delta'''_2 = (1-X)\ \Gamma\ \Delta_2 \qquad (1)$$

(1) Dans l'application des résultats ci-dessus aux courbes expérimentales, il est nécessaire de tenir compte de la chute du potentiel magnétique le long du trajet optique.

Les équations des droites que nous venons d'établir pour chaque partie de la courbe théorique, supposent que Γ et p sont constants. Or, comme nous l'avons remarqué déjà dans l'étude des solutions équimoléculaires, aussi longtemps que les solutions contiennent un précipité, la valeur de Γ n'est pas constante. Il n'est donc pas possible, pour la partie de la courbe correspondant à ces solutions, de construire une droite traduisant l'édification théorique d'un ion complexe. On pourra seulement préciser les limites théoriques entre desquelles X doit être compris lorsqu'un ion complexe d'un type défini prend naïssance dans les solutions considérées. En effet, quelles que soient les variations de Γ, on doit avoir $K > 0$. Cette dernière condition n'est remplie que pour certaines valeurs de X qu'il est facile de préciser.

La valeur de K est, nous l'avons vu, donnée par l'équation :

$$K \frac{(p+1)^n}{(p+2)^n} \frac{1}{\Gamma^n} = \frac{[(p+n+2)X - (n+2)]^{n+1}}{n(p+2)+2-(n+1)(p+2)X}$$

En reprenant une discussion analogue à celle établie pour les solutions équimoléculaires, on écrit successivement :

$$\frac{[(p+n+2)X - (n+2)]^{n+1}}{n(p+2)+2-(n+1)(p+2)X} \geqslant 0 \qquad 1)$$

1° - n est impair.

Le numérateur de l'équation 1) est toujours positif. Il faut donc :

$$n(p+2)+2-(n+1)(p+2)X \geqslant 0$$

$$X \leqslant \frac{n(p+2)+2}{(n+1)(p+2)}$$

Lorsque Γ tend vers zéro, nécessairement X doit tendre vers la valeur :

$$\frac{n(p+2)+2}{(n+1)(p+2)}$$

racine du dénominateur. Inversement, lorsque Γ tend vers l'infini, X doit tendre vers la racine du numérateur, c'est-à-dire : $\frac{(n+2)}{(p+n+2)}$

2° - n est pair.

La condition 1) est équivalente dans ce cas à la condition :

$$[(p+n+2)X-(n+2)][n(p+2)+2-(n+1)(p+2)X] \geqslant 0$$

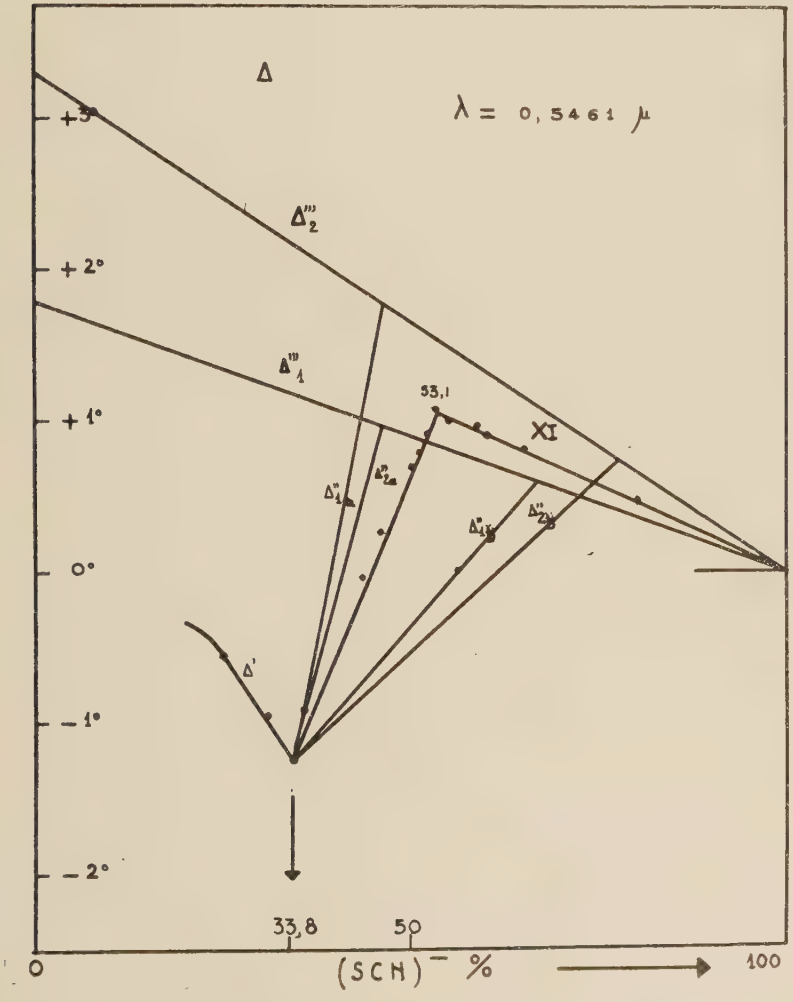
L'étude de la variation de cette fonction, résumée dans le tableau suivant :

X		$\frac{(n+2)}{(p+n+2)}$		$\frac{n(p+2)+2}{(n+1)(p+2)}$	
1er fac.	—		+		+
2me fac.	+		+		—

montre que la condition est :

$$\frac{(n+2)}{(p+n+2)} \leqslant X \leqslant \frac{n(p+2)+2}{(n+1)(p+2)}$$

On est ainsi conduit à déterminer une zone d'existence possible, pour



Graphique VII

chacun des complexes 1 - 1 et 1 - 2, qui prennent naissance dans les solutions de mercurithiocyanate que nous avons étudiées.

Cette zone est définie pour l'ion $[Hg(SCN)_3]^-$ par les deux valeurs de X : $\frac{3}{p+3}$ et $\frac{p+4}{2p+4}$. La courbe expérimentale correspondant à cet ion complexe doit être comprise entre les deux droites : Δ''_{1a} ; Δ''_{1b} obtenues en joignant les points de la droite Δ'''_1 d'abcisse $\frac{3}{p+3}$ et $\frac{p+4}{2p+4}$ avec le minimum A précédemment défini (graphique VII).

Un raisonnement analogue appliqué à l'ion $[Hg(SCN)_4]^{--}$ permet la construction des deux droites Δ''_{2a} ; Δ''_{2b} qui définissent la zone d'existence de cet ion.

A titre d'exemple, nous avons appliqué les résultats théoriques précédents à la courbe XI (graphique VII). Les deux zones d'existence des ions $[Hg(SCN)_3]^-$ et $[Hg(SCN)_4]^{--}$ ont une partie commune dans laquelle se trouve bien la courbe expérimentale. Il n'est donc pas possible de préciser, en se basant uniquement sur la position de cette courbe dans le plan, si les solutions correspondantes sont constituées par l'un ou l'autre des ions $[Hg(SCN)_3]^-$ ou $[Hg(SCN)_4]^{--}$ ou par leur mélange.

CONCLUSIONS

1° - Nous avons montré que les solutions aqueuses de mercure-II-thiocyanates sont généralement constituées par un mélange de deux ions $[Hg(SCN)_3]^-$ et $[Hg(SCN)_4]^{--}$ en équilibre entre eux et avec l'excès des réactifs qui leur ont donné naissance ;

2° - La formation de ces deux ions complexes est indépendante de la nature du cation présent dans le milieu ;

3° - Nous avons déterminé le pouvoir rotatoire magnétique spécifique de ces deux ions :

4° - Nous avons calculé, en utilisant ces données, la proportion de chacun de ces ions dans les solutions de composition maximum ;

5° - Les constantes d'équilibre calculées suivant la méthode générale proposée par F. Gallais pour une température d'environ 15° ont été trouvées égales à $2{,}2\ 10^{-2}$ pour $[Hg(SCN)_3]^-$ et à $5{,}0\ 10^{-3}$ pour $[Hg(SCN)_4]^{--}$;

6° - Les mercurithiocyanates doivent être considérés comme moins stables que les mercuriiodures correspondants ;

7° - Nous avons établi, pour les mercurithiocyanates, les équations générales de la courbe théorique des écarts et défini, dans le plan, des zones permettant de prévoir la composition ionique d'une solution dont on connaît l'écart à la loi d'additivité.

Le Président du Jury :
F. CAUJOLLE.

Vu : Le Doyen :
CALVET.

Vu et permis d'imprimer :
Toulouse, le 9 juillet 1948.
Le Recteur,
DOTTIN.

BIBLIOGRAPHIE

1. — Behrens-Kley. — Mikrochem. An. (1920) ; 65.
2. — F. Buscaron Ubeba — Anales Soc. espanola Fis. quim. *38* ; (1942) ; 159.
3. — R. Cernatescu et M. Poni — Ann. Sc. uni. Jassy ; *26* ; (1940) ; 593.
4. — E.M. Chamot — Elem. Chem. Micros. John Wiley et Sous, New-York (1921) ; 353.
5. — Chauvenet, G. Urbain et P. Job — Soc. chim. phys. (1913), séance 11 juin.
6. — R.E. Chipman — Thèse, Sc. Cornell University (1907).
7. — C. Claus — J. prakt. Chem. *15* ; (1838) ; 401.
8. — Cleve — Bull. Soc. Chim. (2) ; *23* ; (1875) ; 71.
9. — R. Cohn — Ber. *34* ; (1901) ; 3502.
10. — R. Cohn — Thèse, Sc. Berlin (1901).
11. — Cuvelier — Nature (Lond.) *17* ; (1935) ; 26.
12. — Cuvelier — Z. anal. Chem. *102* ; (1935) ; 16.
13. — Cuvelier — Z. anorg. allg. Chem. *226* ; (1936) ; 197.
14. — Cuvelier et Bosch — Nature (Lond.) *18* ; (1936) : 9.
15. — Ehrenberg — J. prakt. Chem. (2) ; *30* ; (1834) ; 61.
16. — F. Feigl — Mikrochem. An. 7 ; (1929) ; 15.
17. — Fleischer — Liebigs Ann. *179* ; (1875) ; 225.
18. — M. François — J. Pharm. Chim. (5) ; *30* ; (1894) ; 249.
19. — F. Gallais — C. R. ac. Sc. *200* (1935) ; 836.
20. — F. Gallais — J. Chim. Phys. *35* (1938), 212 et 249.
21. — F. Gallais — Ann. chim. (11), *10*, (1938), 117.
22. — F. Gallais et J. Mounier — C. R. Ac. Sc. *223* ; (1946) ; 722.
23. — F. Gallais et J. Mounier — C. R. Ac. Sc. *223* ; (1946) ; 790.
24. — F. Gallais — C. R. Ac. Sc. *223*, (1946), 665.
25. — M. Golse — Bull. Soc. Pharm. Bordeaux *1* ; (1933) ; 16.
26. — H. Grossmann — Z. anorg. allg. Chem. *37* ; (1903) ; 441.
27. — H. Grossmann — Z. anorg. allg. Chem. *43* ; (1905) ; 356.
28. — O. Hermes — J. prakt. Chem. (1) ; *97* ; (1866) ; 476.
29. — Herty et Smith — J. Am. Chem. Soc. *18* ; (1896) ; 906.
30. — Imre Sarudi — Chem. Zentr. (2) ; (1942) ; 2510.
31. — A. Iwins et Karlsons — Z. Physik. *109* ; (1938) ; 728.
32. — G. S. Jamieson — Journ. Ind. and Engin. Chem. *11* ; 296.

33. — F. Jander — Thèse, Sc. Breslau ; (1902).
34. — P. Job — C. R. Ac. Sc., *180 ;* (1925) ; 928.
35. — P. Job — Ann. Chim. (10) ; *9* ; (1928) ; 113.
36. — I. M. Kolthoff — J. Amer. Chem. Soc. 57 ; (1935) ; 2377.
37. — L. Kuhlberg — Ukrain. Chem. J. *8 ;* (1933) ; 190.
38. — L. Kuhlberg et Je. Ja. Matenko — Chem. Zentr. (2) ; (1941) ; 2049.
39. — Kurt Heller et P. Krumholz — Mikrochem. 7 ; (1929) ; 213.
40. — Langer — Mikrochem. *25 ;* (1938) ; 71.
41. — J. J. Lurje et N. A. Filippowa — Chem. Zentr. (2) ; (1941) ; 378.
42. — R. de Mallemann — Ann. Phys. (11), *17* (1942), 360 et *18* (1943), 56.
43. — C. W. Mason et W. D. Forgeng — J. phys. Chem. *35 ;* (1931) 1123.
44. — E. Monasch — Pharm. Weeck. *58 ;* (1921) ; 1652.
45. — R. Montesqui — Anales Soc. Espanola, Fis. Quim. *25* ; (1927) ; 52.
46. — Mc. Murty — J. Chem. Soc. (London) (2) ; *55* ; (1889) ; 50.
47. — Th. Nordstroem — Bull. Soc. Chim. (2) *17 ;* (1872) ; 345.
48. — B. Ormont — Z. anorg. allg. Chem. *161 ;* 337.
49. — Philipp — Pogg. Ann. *131 ;* (1867) ; 101.
50. — R. Ripan et L. Dina — Bulet. Soc. Stiinte Cluj. *5 ;* (1930) ; 387.
51. — A. Rosenheim et R. Cohn — Ber. *33 ;* (1900) ; 1111.
52. — A. Rosenheim et R. Cohn — Z. anorg. allg. Chem. 27 ; (1901) ; 280.
53. — M.G. Rotter — Z. anal. Chem. *64 ;* (1924) ; 102.
54. — S. Sherril et S .Skowronsky — J. Amer. Chem. Soc. 27 ; (1905), 30.
55. — W. Skey — Chem. News. *30 ;* (1874) ; 25.
56. — G. Spacu — Z. anal. Chem. *68 ;* (1925) ; 27.
57. — G. Spacu — Bulet. Soc. Stiinte Cluj. *3 ;* (1926) ; 171.
58. — G. Spacu — Bulet. Soc. Stiinte Cluj. *3 ;* (1927) ; 394.
59. — G. Spacu et V. Armeau — Bulet. Soc. Stiinte Cluj. *5 ;* (1930) ; 294.
60. — G. Spacu et P. Spacu — Bulet. Soc. Stiinte Cluj. 5 ; (1930) ; 387.
61. — G. Spacu et P. Grecu — Bulet. Soc. Stiinte Cluj. *5 ;* (1931) ; 422.
62. — G. Spacu et F. Popper — Bulet. Soc. Stiinte Cluj. 7 ; (1940) ; 400.
63. — Straumanis et Ence — Z. anorg. allg. Chem. *228* ; (1936) ; 334.
64. — Straumanis et Maukovics — Z. anorg. allg. Chem. *233 ;* (1937) ; 201.
65. — Straumanis et Stahl — Z. Physik Chem. *193 ;* (1943) ; 97.
66. — L. Toshi Inoue — Jap. J. Chem. *3 ;* (1928) ; 131.
67. — G. Urbain et Cornec — Bull. Soc. Chim. *25 ;* (1919) ; 215.
68. — P. Wenger et R. Duckert — Helv. Chim. Acta. *25 ;* (1942) ; 406.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 1

PREMIÈRE PARTIE

Exposé des Méthodes et des Techniques mises en œuvre

CHAPITRE PREMIER. — *La Méthode des Variations continues* 7

CHAPITRE II. — *Mesure de pouvoir rotatoire magnétique* 11

a) Etude quantitative du phénomène 11

b) Exposé de la technique 13

c) Mode opératoire 15

d) Dispositif expérimental 16

DEUXIÈME PARTIE

Etude des solutions Equi et non Equi-moléculaires

CHAPITRE PREMIER. — *Analyse des travaux relatifs à l'étude des mercure-II-thiocyanates* 21

1° Combinaisons cristallisées 21

2° Travaux relatifs aux mercure-II-thiocyanates en solution aqueuse 25

CHAPITRE II. — *Etude des solutions équimoléculaires* 27

CHAPITRE III. — *Etude des solutions non équimoléculaires* 33

TROISIÈME PARTIE

Pouvoir rotatoire magnétique moléculaire
Calcul des Constantes d'Equilibre

CHAPITRE PREMIER. — *Pouvoir rotatoire magnétique moléculaire des mercure-II-thiocyanates et de leurs composants* 41

a) Préparation des composés cristallisés 41

b) Constante de VERDET des solutions et pouvoir rotatoire magnétique moléculaire des mercure-II-thiocyanates et de leurs composants 42

CHAPITRE II. — *Pourcentage des complexes* 1-1 *et* 1-2 *dans les solutions de composition maximum* 45

Application aux solutions étudiées 46

CHAPITRE III. — *Constante* K_1 *du complexe* [Hg $(SCN)_3$] 49

CHAPITRE IV. — *Constante* K_2 *du complexe* [Hg $(SCN)_4$] 51

CHAPITRE V. — *Construction de la courbe théorique des écarts, relative aux mercure-II-thiocyanates* 55

a) Précipitation du thiocyanate mercurique 55

b) Edification des ions complexes 56

CONCLUSIONS 61

BIBLIOGRAPHIE 63